

**DIE UMSETZUNGEN VON HEXAMETHYL-
DEWARBENZOL UND CYCLOOCTATETRAEN
MIT GOLD(I)- UND GOLD(III)-CHLORID**

Paul Tauchner

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0081

DIE UMSETZUNGEN VON HEXAMETHYL-
DEWARBENZOL UND CYCLOOCTATETRAEN
MIT GOLD(I)- UND GOLD(III)-CHLORID

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Paul Tauchner
aus
Lodz

1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. H ü t t e l

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. B e c k

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1974

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1970 bis Juni 1973 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. H ü t t e l

danke ich aufrichtig für das große Interesse und für die stets bereitwillige Unterstützung, die er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Prof. Dr. W. B e c k

danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit. Herrn Dr. F. H o l s b o e r aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Beck sei für wertvolle Diskussionen im Zusammenhang mit ESCA-Spektren herzlich gedankt.

Herrn Dr. H.D. B a r t u n i k

(Physik-Department der TU München) danke ich für Aufnahme und Diskussion der Mössbauerspektren.

INHALT

Seite

I.	Hexamethyl-dewarbenzol und Gold(I) - bzw. Gold(III) -chlorid	
A.	Einleitung	
1.	π -Komplexe mit Hexamethyl-dewarbenzol	1
2.	HMDB und Säuren	2
3.	Goldkomplexe mit Olefinen	3
B.	Reaktionen des HMDB mit AuCl_3	
1.	Die Darstellung von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$	5
2.	Bildung von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}$	6
3.	Das Mössbauer-Spektrum	7
4.	Das ESCA-Spektrum	9
5.	Umsetzung von HMDB mit HAuCl_4	11
6.	Bildungsweise und Struktur von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$	12
C.	Umsetzung von HMDB mit AuCl	15
D.	Reaktionen des $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$	
1.	Umsetzung mit Tropiliden	15
2.	Umsetzung mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)	16
3.	Umsetzung mit LiAlH_4	
a)	Die Synthese und Isolierung von $\text{exo}-(\text{CH}_3)-1.2.3.4.5.6-$ Hexamethyl-tricyclo[2.2.0.0 ^{2,6}]-hexan(34)	19
b)	Der Reaktionsweg zur Bildung der tricyclischen Verbindung 34	20
E.	Umsetzung des HMDB mit SbCl_5	22
II.	Cyclooctatetraen und Gold(I) - bzw. Gold(III) -chlorid	
A.	Einleitung	
1.	π -Komplexe mit COT	22
2.	Homotropyliumsalze	23
B.	Die Darstellung des Komplexes $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$	
1.	Aus AuCl und COT	24
2.	Aus $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ bzw. $\text{Hexin} \cdot \text{AuCl}$ und COT	25
C.	Die spektralen Eigenschaften des Au(I) -Komplexes	
1.	NMR-Tiefemperaturuntersuchungen	25
2.	Das Mössbauer-Spektrum	32

D. Zur Struktur des Au(I)-Komplexes	35
E. Die Eigenschaften des Komplexes	
1. Die Messung des Stabilitätskonstanten	37
2. Thermische Zersetzung	38
F. Einige Reaktionen des Au(I)-Komplexes	
1. Reaktion mit Pyridin	39
2. Reaktion mit AgBF_4	40
3. Reaktion mit Fluorsulfonsäure	40
G. Die Darstellung des Au(I)/Au(III)-Mischkomplexes ($\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$)	
1. Aus AuCl_3 und COT	43
2. Aus $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ und AuCl_3	44
3. Aus $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ und COT	44
H. Die spektralen Eigenschaften des Mischkomplexes	
1. NMR-Tiefemperaturmessungen	44
2. Das Mössbauer-Spektrum	45
J. Zum Mechanismus der direkten Mischkomplexbildung (aus AuCl_3 und COT)	48
K. Zur Struktur des Mischkomplexes	50
L. Die Eigenschaften und Reaktionen des Mischkomplexes	
1. Thermische Zersetzung	53
2. Umsetzung mit Pyridin	53
M. Versuch der Darstellung von Homotropylium-tetrachloraurat aus COT und HAuCl_4	53
Zusammenfassung	55

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Vorbemerkungen	
A. Physikalische Messungen	57
B. Lösungsmittel	58
C. Experimentelle Technik	58
D. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	59
II. Reaktionen mit HMDB	
A. Umsetzungen mit AuCl_3	
1. Darstellung von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ (exo $(\text{CH}_3)_6$ -6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo [2.1.1] hexenyl-tetrachloraurat) (<u>20</u>)	61

2. Herstellung von Dicyclohexyl-gold(III)-chlorid (24)	62
3. Darstellung des HMDBH ⁺ AuCl ₄ ⁻ -Salzes (1.2.3.4.5.6-Hexamethyl- bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat, (CH ₃) endo/exo-Gemisch (8a/8b)	63
B. Umsetzungen mit AuCl	
1. Darstellung und Nachweis des HMDB•AuCl-Komplexes (23)	64
C. Umsetzungen von HMDB•AuCl ₅ (20)	
1. Umsetzung mit Tropiliden	65
2. Umsetzung mit Cl ⁻ (TMACl)	65
3. Umsetzung mit LiAlH ₄	66
4. GC-Trennung des Produktgemisches und Isolierung von exo(CH ₃)- 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-tricyclo[2.2.0.0 ^{2,6}]-hexan (34)	67
D. Darstellung von HMDBH ⁺ SbCl ₆ ⁻	67
III. COT•AuCl-Komplex	
A. Darstellung	
1. Aus COT und AuCl	68
2. Aus DMA•AuCl und COT	69
3. Aus Hexin•AuCl (Diäthylacetylen•AuCl) und COT	69
B. Messung der Stabilitätskonstanten	70
C. Thermische Zersetzung	74
D. Umsetzung mit Pyridin	74
E. Reaktion mit AgBF ₄	75
F. Reaktion mit FSO ₃ H	76
IV. COT•Au ₂ Cl ₄ -Komplex	
A. Darstellung	
1. Durch Umsetzung von COT mit AuCl ₃	76
2. Aus COT•AuCl und AuCl ₃	77
3. Aus (DMA) ₂ •Au ₂ Cl ₄ und COT	77
B. Thermische Zersetzung des Mischkomplexes	78
C. Umsetzung mit Pyridin.	78
D. Versuch der Darstellung von Homotropylium-tetrachloroaurat (55) aus COT und HAuCl ₄	79
Literaturverzeichnis	81

I. Hexamethyl-dewarbenzol und Gold(II)- bzw. Gold(III)-chlorid

A. Einleitung

1. π -Komplexe mit Hexamethyl-dewarbenzol

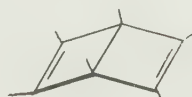
Dewarbenzol 1, die ebene hypothetische Grenzformel des Benzols, welche 1867 von Sir James DEWAR als weniger wahrscheinliche Alternative zu KEKULES Struktur von 1865 formuliert wurde¹, lieferte auch den Namen für das fast hundert Jahre später (1962) synthetisierte nichtebene Produkt 2 gleicher Konstitution^{2,3}.



1



2



3

Weitere vier Jahre später wurde von W. SCHÄFER das Hexamethyl-dewarbenzol 3 (im folgenden mit HMDB abgekürzt) durch Trimerisierung von 2-Butin synthetisiert⁴.

Schon kurze Zeit danach erschienen die ersten Veröffentlichungen über Metall- π -Komplexe mit HMDB^{5,6}, welches trotz seiner gespannten sterischen Anordnung⁷ "dank" den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln* thermisch äußerst beständig ist (Halbwertszeit 3 $\rightarrow$ Hexamethylbenzol, bei 120°C: 105 Stdn.⁴).

Trotz der Tatsache, daß die zentrale 1,4-Bindung ungewöhnlich lang ist (1,63 Å)⁷, und daß Hexamethylbenzol (im folgenden HMB abgekürzt) um 60 kcal/mol stabiler ist als HMDB⁸, erfolgt daher die Aromatisierung HMDB $\rightarrow$ HMB mit einer beträchtlichen Aktivierungsenergie (31-37 kcal/mol)^{8,5b}.

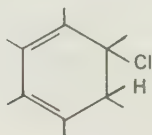
HMDB bildet mit Metallsalzen, je nach Reaktionsbedingungen, ein- oder zweikernige Komplexe, aber auch π -Allyl-Komplexe mit Metallen der 8. Nebengruppe (Pd, Rh^{5,6} und Pt^{9,10} und der 6. Nebengruppe (Cr, Mo, W)¹¹. In der letztgenannten Veröffentlichung wird auch von einem Ag⁺ClO₄⁻-Komplex berichtet, der jedoch nicht isoliert werden konnte. In jedem Falle waren bis zur vorliegenden Arbeit nur solche Metall- π -Komplexe bekannt, bei denen beide Doppelbindungen des HMDB beteiligt waren.

In dieser Arbeit wird über den Versuch berichtet, aus HMDB mit Gold(III)- bzw. Gold(II)-chlorid neue π -Komplexe zu erhalten.

* Die thermisch erlaubte conrotatorische Ringöffnung zum Hexamethylbenzol ist nicht möglich, da sie zum außerordentlich verzerrten Hexamethyl-cis,cis,trans-cyclohexa-1.3.5-trien führen müßte.

2. HMDB und Säuren

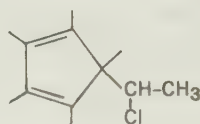
SCHÄFER und HELLMANN¹² beschrieben die Einwirkung von HCl auf HMDB als eine Additionsreaktion, die zu einem 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-5-chlor-cyclohexa-1,3-dien 4 und weniger 5 führt.



4



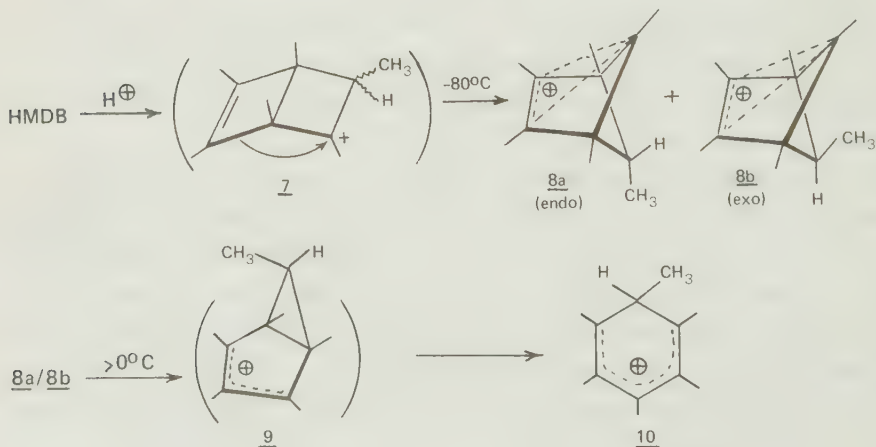
5



6

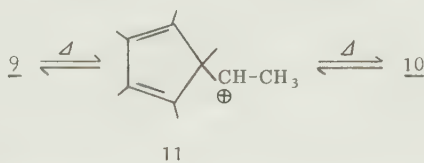
Wegen der bei dieser Umsetzung auftretenden tiefen Violettfärbung wurde auf einen ionischen Ablauf geschlossen. Erst später stellte sich heraus, daß die HCl-Addition bei Raumtemperatur unter Ringverengung vor sich geht, so daß nicht 4 entsteht, sondern in Wirklichkeit das 1-(α -Chloräthyl)-1.2.3.4.5-pentamethyl-cyclopentadien-(2,4) 6¹³. In den letzten Jahren erschienen in vermehrtem Maße Publikationen über die Reaktion des HMDB in sauren Medien¹³⁻¹⁷.

Bei Einwirkung sehr starker Säuren, wie $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2$ ¹⁶ (magic acid) oder HF/BF_3 ¹⁴ lassen sich, je nach Temperatur, in Lösung die Ionen 8 oder 10 erkennen, die aus einem primär entstandenen Additionsprodukt 7 durch Umlagerung hervorgegangen sind.



Bei -80 bis -90°C liegen in den Lösungen die Kationen 8a/8b etwa im Verhältnis 3 : 1 vor; zwischen -60 und 0°C zeigt das NMR-Spektrum einen zunehmend raschen Übergang $\underline{8a} \rightleftharpoons \underline{8b}$ an; bei etwas höheren Temperaturen bildet sich schließlich das Hexamethylphenonium-Ion 10; diese Umlagerung verläuft vermutlich über Kation 9, das zwar in diesem Zusammenhang nicht nachgewiesen wurde, dessen Existenz und rascher Übergang in 10 aber in anderen Arbeiten beschrieben worden ist^{18,19}.

Da eine konzertierte thermische Ringöffnung $\underline{9} \rightarrow \underline{10}$ symmetrieverboten ist, wurde kürzlich als Zwischenstufe Kation 11 vorgeschlagen¹⁷, also:



Kation 8a/8b (exo/endo-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]-hexenyl-Kation) wurde in neuester Zeit auch als Zwischenstufe bei der Umsetzung von HMDB mit HCl nachgewiesen. Danach erfolgt die HCl-Addition, je nach Temperatur, nach folgendem Schema¹⁷ (s. S. 4, alle nicht eingeklammerten Strukturen wurden dabei durch NMR-Spektren nachgewiesen).

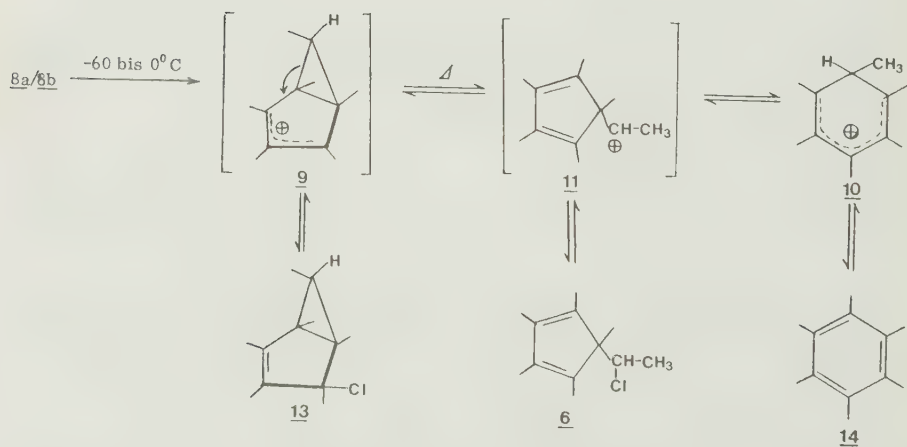
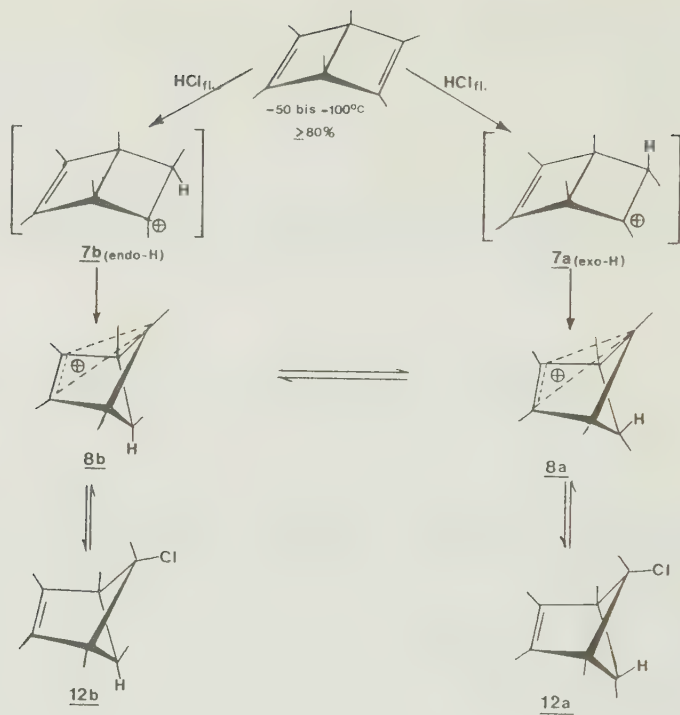
Keines der hier angeschriebenen Kationen wurde jedoch in Substanz isoliert.

Durch Umsetzung von HMDB mit der Säure HAuCl_4 , die ein großes und koordinativ abgesättigtes, stabiles Anion besitzt, wurde der Versuch unternommen, ein Salz mit dem einen oder anderen dieser Kationen in Substanz zu bekommen. Da die Umsetzung von HMDB mit Protonen lediglich einen Sonderfall des elektrophilen Angriffes auf das Olefin darstellt, kann man die oben angeschriebenen Reaktionswege auch als Grundlage für den allgemeinen elektrophilen Angriff ansehen.

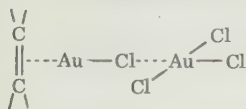
3. Goldkomplexe mit Olefinen

Allgemein sind Olefin-Komplexe mit Gold seit 1964 bekannt (CHALK²⁰ und unabhängig davon HÜTTEL und Mitarbeiter²¹⁻²³). Je nachdem, ob AuCl oder AuCl_3 eingesetzt wurde, entstanden zwei Verbindungstypen:

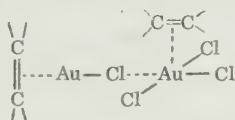
Mit Gold(I)-chlorid bildeten sich farblose, kristalline Komplexe der Formel $\text{Olefin} \cdot \text{AuCl}$, die man auch erhielt, wenn man Olefine mit AuCl_3 bei Temperaturen von 0 bis -20°C umsetzte. Arbeitete man jedoch bei tieferen Temperaturen (-78 bis -30°C), so konnten hier Komplexe $(\text{Olefin})_n \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ($n = 1-3$) isoliert werden, in denen Au(I) und Au(III) nebeneinander vorlagen. Bei diesen Reaktionen wurde die Hälfte des Au(III) unter Chlorierung des überschüssig eingesetzten Olefins zu Au(I) reduziert.



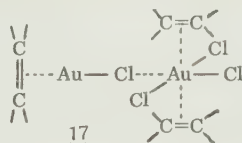
Für die Struktur dieser "Mischkomplexe" entwickelte REINHEIMER folgende hypothetische Vorstellung^{24, 25}:



15
Olefin · Au₂Cl₄

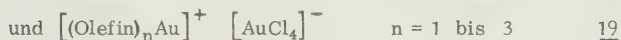
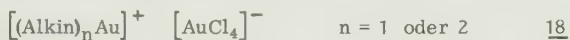


16
(Olefin)₂ · Au₂Cl₄



17
(Olefin)₃ · Au₂Cl₄

Erst die ¹⁹⁷Au-Mössbauerspektren solcher Komplextypen²⁶ und die Darstellung und Untersuchung von Acetylen-Gold-Komplexen durch HÜTTEL und FORKL (1971)²⁷⁻²⁹, bei denen u.a. auch "Mischkomplexe" aus Acetylenen mit Au(I)/Au(III) gefunden wurden, gaben die Möglichkeit zur Aufstellung der salzartigen Formeln 18 und 19:



B. Reaktionen des HMDB mit AuCl₃

1. Die Darstellung von HMDB·AuCl₅

Bei Untersuchungen von Komplexen des Dimethylacetylens (DMA) mit AuCl₃ brachte FORKL unter gleichen Bedingungen (-78°C in Methylenchlorid) auch das HMDB mit AuCl₃ zur Reaktion²⁹. Er erhielt eine unbeständige kristalline Verbindung, deren überraschende Zusammensetzung HMDB·AuCl₅ (20) nicht dem erwarteten Mischkomplex HMDB·Au₂Cl₄ (19, n = 1) entsprach.

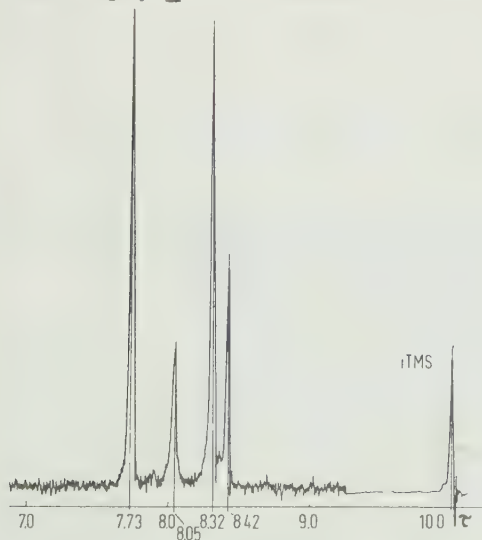
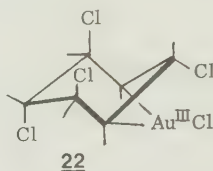
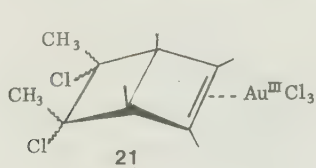


Abb. 1: NMR-Spektrum von 20 im Temperaturbereich zwischen -80 und -20°C (in CH₂Cl₂, i-TMS)

Das NMR-Spektrum der neuen Verbindung (s. Abb. 1), das 4 verschiedene Signale im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 1 zeigt, ist mit der naheliegenden Annahme, daß eine Doppelbindung des HMDB chloriert, die andere mit AuCl_3 komplexiert, d.h. die Substanz als $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_2 \cdot \text{AuCl}_3$ (21) zu formulieren sei, nicht zu vereinbaren.



Eine Möglichkeit zur Erklärung des NMR-Spektrums deutet die Formel 22 an. σ -Verbindungen des dreiwertigen Goldes vom Typ R_2AuCl sind seit langem bekannt³⁰.

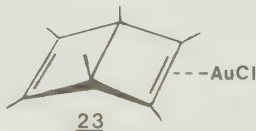
Da solche Substanzen aber relativ stabil sind, während sich unser $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ schon bei -20°C unter Goldausscheidung zersetzt, und da es außerdem Schwierigkeiten bereiten dürfte, einen plausiblen Bildungsmechanismus für den in 1.2.3.5-Stellung chlorierten σ -Liganden anzugeben, schien uns diese Möglichkeit für unsere Verbindung wenig wahrscheinlich.

2. Bildung von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}$

Neben dem unbekannten $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ konnte man jedoch bei der Umsetzung des HMDB mit AuCl_3 noch zwei weitere Produkte nachweisen.

Da ist zuerst Hexamethylbenzol (HMB, 14) zu nennen, welches in Ausbeuten von 30-40% (bez. auf HMDB) isoliert wurde. Ferner konnte man bei tiefen Temperaturen im NMR-Spektrum der von HMB befreiten und eingeeengten Mutterlauge neben den Signalen des HMDB, $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ und HMB stets drei Signale gleicher Intensität im Methylprotonenbereich beobachten.

Die Vermutung, daß es sich dabei um den $\text{Au(I)}-\pi$ -Komplex 23 des HMDB handeln könnte, wurde später (S. 15) durch die direkte Umsetzung des AuCl mit HMDB bestätigt.



3. Das Mössbauer-Spektrum

Durch Aufnahme von ^{197}Au -Mössbauerspektren war es uns möglich, außer der primären Unterscheidung zwischen einer Au(I)- und einer Au(III)-Verbindung auch noch innerhalb der gefundenen Wertigkeitsstufe, Rückschlüsse auf die Art der Liganden in den einzelnen Au-Komplexen zu ziehen. BARTUNIK, POTZEL, MÖSSBAUER und KAINDL³¹ konnten eine lineare Beziehung zwischen der Isomerie-Verschiebung (IS) und der Kern-Quadrupol-aufspaltung (QS) für Gold(I)- und Gold(III)-Verbindungen (s. Abb. 2 und 11) aufzeigen.

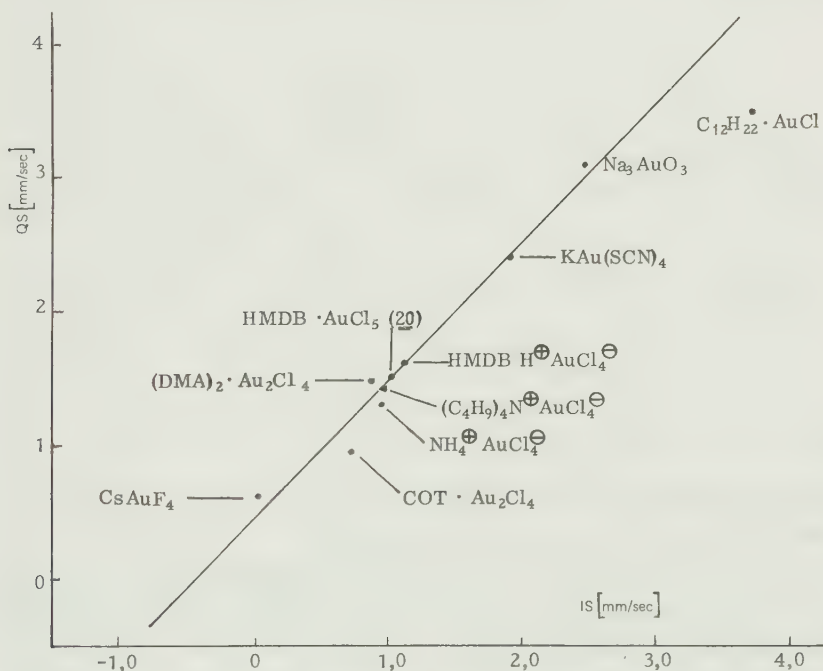


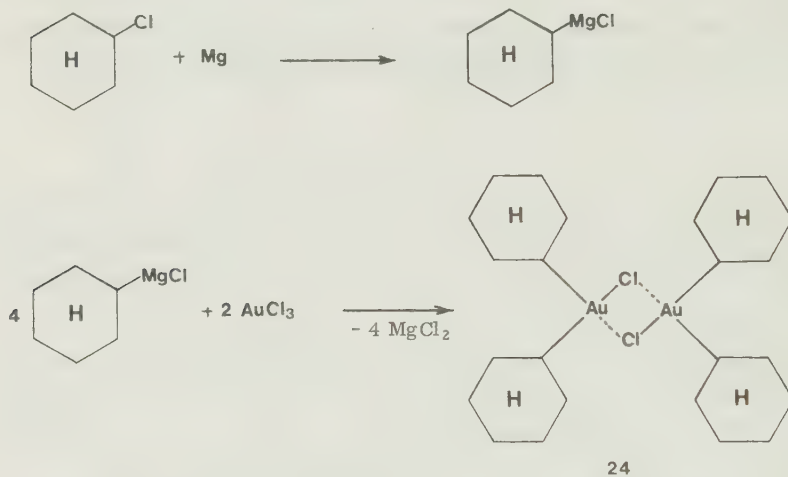
Abb. 2 IS gegen QS von Au(III)-Verbindungen entnommen aus³¹ und ergänzt mit Werten für $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ^{27,29}, $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ ²⁶, $\text{HMDB} \cdot \text{H}^+ \text{AuCl}_4^-$ ²⁶ (s. S. 11), Dicyclohexyl-Au(III)-chlorid ($\text{C}_{12}\text{H}_{22} \cdot \text{AuCl}$ ²⁴, s. unten) und $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (s. S. 43)

Zunächst war aus den Werten des Mössbauer-Spektrums von 20 (Tabelle 1) zu sehen, daß es sich erwartungsgemäß um eine Au(III)-Verbindung handelte.

Wie jedoch aus Abb. 2 weiterhin zu ersehen ist, fielen die IS- und QS-Werte von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ genau in den Bereich, in dem Goldchlorwasserstoffsäure und ihre Salze absorbieren^{31,32}.

Dieses Ergebnis ließ also bei 20 auf ein Carboniumion HMDBCl^+ mit dem Tetrachloroaurat-

Anion schließen. Um jedoch die vorher erwähnte σ -Komplex-Struktur 22 völlig auszu-schließen, wurde nach einer Analogievorschrift³³ Dicyclohexyl-gold(III)-chlorid $C_{12}H_{22}$ ·AuCl 24 aus Chlorcyclohexan und AuCl₃ über die entsprechende Grignard-Verbindung hergestellt.



Die Mössbauer-Aufnahme des σ -Komplexes 24 sollte ein grundsätzlich gleiches Ergebnis liefern wie die in Betracht gezogene Verbindung 22.

Wie aus Abb. 2 und Tabelle 1 hervorgeht, lieferten 24 und HMDB·AuCl₅ innerhalb der Au(III)-Wertigkeitsstufe völlig verschiedene Werte, so daß die σ -Struktur 22 für 20 wie erwartet ausgeschlossen werden konnte.

Tabelle 1: Mössbauer-Spektren von 20 und 24; T = 4,0 K, gemessen rel. zu einer Au/Pt-Quelle für den 77 keV γ -Übergang von ¹⁹⁷Au.

Verbindung	IS mm/sec	QS mm/sec
<u>20</u>	0,98 ± 0,05	1,40 ± 0,10
<u>24</u>	3,70 ± 0,04	3,52 ± 0,08

4. Das ESCA-Spektrum

Die kürzlich entwickelte Methode der γ -Strahlen-Photoelektronenspektroskopie nach SIEGBAHN (LSCA-Spektroskopie³⁴) ermöglicht es, direkt $1s$ -Elektronenbindungsenergien am Kohlenstoff zu messen. Leider sind Bindungsenergie-Unterschiede der C- $1s$ -Niveaus der meisten organischen Verbindungen zu gering, so daß sie unterhalb des Auflösungsvermögens der derzeitigen Geräte liegen³⁵.

Den Grund dafür liefert die gute Abschirmung der innenliegenden $1s$ -Elektronen, vorausgesetzt, daß nicht eine merkliche Veränderung in der äußeren Valenzschale durch Kernanziehung ändert.

Wenn das nicht der Fall ist, so hängt die meßbare Bindungsenergie der $1s$ -Elektronen hauptsächlich von der formalen Ladungszahl des dazugehörigen C-Atoms und von der Elektronegativität damit verbundener Atome oder Atomgruppen ab. Da in organischen Verbindungen diese Einflüsse sehr gering sind, erklären sich die geringen Unterschiede in den C- $1s$ -Bindungsenergien.

Werden jedoch Ionen untersucht, so handelt es sich um den oben erwähnten Fall einer merklichen Veränderung in der äußeren Valenzschale. Hier kommt es zu größeren Unterschieden der Ladungsverteilung bei verschiedenen C-Atomen eines Moleküls. Die "inneren" Elektronen werden je nach formaler Ladungszahl des betreffenden Atoms verschieden stark abgeschirmt und zeigen daher ansteigende Bindungsenergien mit steigender Lokalisierung einer positiven Ladung. Hier können die Energieunterschiede zwischen C-Atomen im gleichen Molekül so groß sein, daß es möglich wird, im Spektrum verschiedene $1s$ -Linien zu sehen³⁶.

Mit diesen Überlegungen konnten OLAH und Mitarbeiter³⁶ experimentell mittels ESCA-Spektrometrie bei dem tert-Butyl-Kation eine um 1,4 eV höhere C- $1s$ -Bindungsenergie des lokalisierten Carbeniumionenzentrums gegenüber den ungeladenen C-Atomen nachweisen. Das ESCA-Spektrum ergab wie erwartet zwei getrennte Signale im Verhältnis 1 : 3 (s. Abb. 3).

Zur Strukturaufklärung des Kations im Salz 20 ($\text{HMDBCl}^+ \text{AuCl}_4^-$) wurde bei ca. -100°C eine ESCA-Aufnahme angefertigt.*

Das Spektrum des C- $1s$ -Niveaus von 20 (s. Abb. 4) zeigte hier nicht zwei getrennte Linien, sondern ein verbreitetes Signal (Halbwertsbreite > 4 eV), ähnlich wie es bei neuesten Messungen von OLAH am Norbornylkation gefunden und dort als Doppelsignal im Verhältnis 2 : 5 mit der Aufspaltung 1,7 eV aufgelöst werden konnte³⁷.

* Herrn Dr. W. Bremser (Varian GmbH, Darmstadt) sei für diese Aufnahme und für wertvolle Diskussionen gedankt.

Dies zeigt, daß es sich in unserem Salz 20 nicht um ein lokalisiertes Carbeniumionen-zentrum, sondern um ein "nichtklassisches" Kation mit delokalisierte Ladung handeln muß.

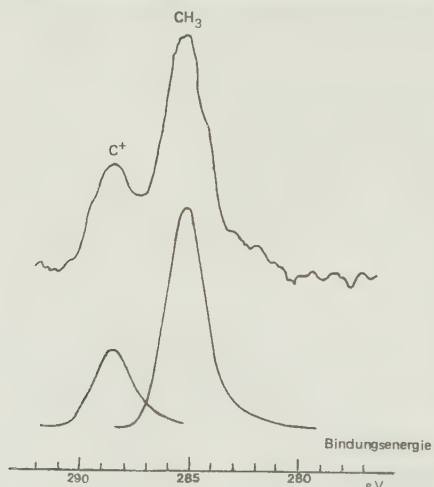


Abb. 3 C-1s-ESCA-Spektrum des tert-Butyl-Kations nach ³⁶.

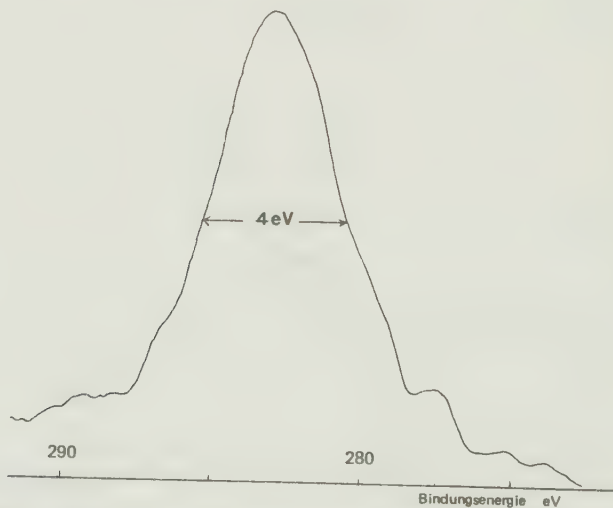


Abb. 4 C-1s-ESCA-Spektrum von 20, aufgenommen mit einem Varian-Prototypgerät* (Probenhalter: Pt-Netz)

Wegen des zu geringen Auflösungsvermögens bei diesem Signal, konnten Verschiebungen unter 2 eV, wie sie bei delokalisierten Carboniumionen auftreten³⁷, nicht mehr beobachtet werden. *Vgl. Fußnote S. 9.

5. Umsetzung von HMDB mit HAuCl_4

Für die Frage der Konstitution von 20 war es schließlich auch wesentlich, daß man aus HMDB die in der Einleitung beschriebenen Ionen 8a und 8b erhält, wenn man es mit Goldchlorwasserstoffsäure (HAuCl_4) bei tiefer Temperatur umsetzt. Arbeitet man in Äther bei -78°C , so läßt sich Ion 8a/8b erstmalig als kristallisiertes, gelbes Salz $(\text{C}_{12}\text{H}_{19})^+(\text{AuCl}_4)^-$ in etwa 70% Ausbeute gewinnen.

Durch ihr Mössbauerspektrum (s. Abb. 2 S. 7) ist auch diese Substanz als ein Tetrachloraurat gekennzeichnet.

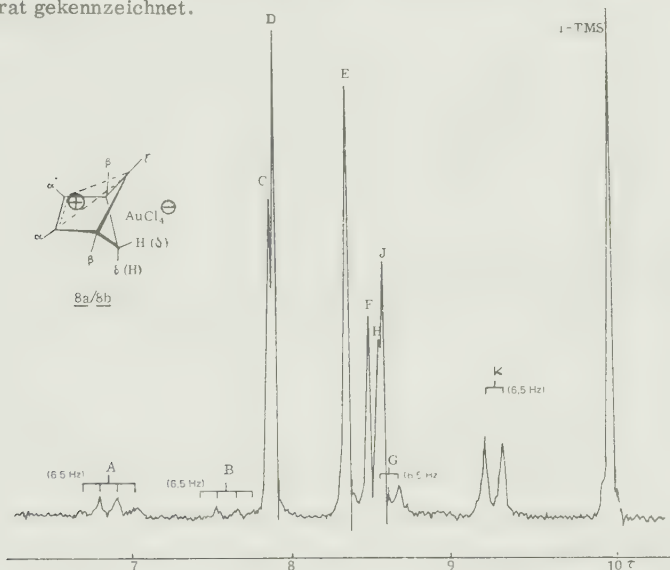


Abb.5 NMR-Spektrum von 8a/8b als Tetrachloraurat in CH_2Cl_2 bei -80°C (i-TMS)

Zuordnung der Signale: Werte in τ ; darunter: Multiplizität und (in Klammern) rel. Intensität.

	$J = 6,5 \text{ Hz}$					
exo (<u>8b</u>):	B(H)	C(α)		F(β)	G(δ)	H(γ)
	7,59	7,85		8,48	8,61	8,55
	Q(1)	S(6)		S(6)	D(3)	S(3)
endo(<u>8a</u>):	A(H)		D(α)	E(β)		I(γ)
	6,85		7,88	8,33		8,57
	Q(1)		S(6)	S(6)		S(3)
						D(3)
	$J = 6,5 \text{ Hz}$					

Tabelle 2: NMR-Signale des Kations 8a/8b (endo/exo-Gemisch) als Hexafluoroantimonat¹⁶ und Tetrafluorborat¹⁴ im Vergleich zum Tetrachloraurat. Ferner: Zum Vergleich das Spektrum 20 in der Hexamethylbicyclo [2.1.1]-Struktur



Werte in τ , CH_2Cl_2 , -80°C , i-TMS; rel. Intensitäten in Klammern:

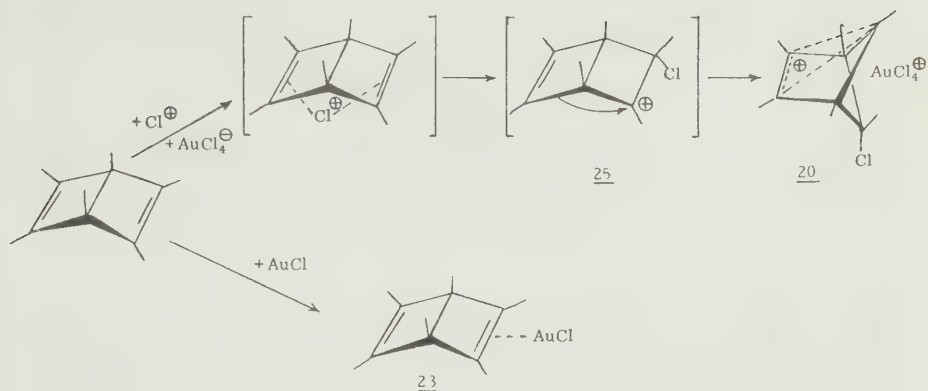
	α	β	γ	δ	H	
endo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ¹⁶	7,93(6)	8,43(6)	8,69(3)	9,33(3)	6,95(1)	<u>8a</u>
endo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{BF}_4]^-$ ¹⁴	7,90(6)	8,32(6)	8,61(3)	9,20(3)	6,80(1)	
endo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$	7,88(6)	8,33(6)	8,57(3)	9,27(3)	6,85(1)	
exo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ ¹⁶	7,97(6)	9,55(6)	9,65(3)	8,56(3)	-	<u>8b</u>
exo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{BF}_4]^-$ ¹⁴	7,88(6)	8,44(6)	8,57(3)	8,53(3)	7,65(1)	
exo $[\text{C}_{12}\text{H}_{19}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$	7,85(6)	8,48(6)	8,55(3)	8,61(3)	7,50(1)	
$[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$	7,73(6)	8,32(6)	8,42(3)	8,05(3)	-	<u>20</u>

Das aus Abb. 5 ersichtliche endo/exo Verhältnis in 8a/8b ist im Falle des Tetrachloraurats ca. 2,5 : 1, während es bei dem BF_4^- -Salz 3 : 1 war.

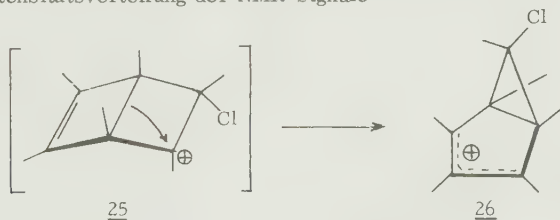
Steigert man die Temperatur, so findet man beim Tetrachloraurat ebenfalls eine immer raschere Einstellung des temperaturabhängigen Gleichgewichts 8a $\rightleftharpoons$ 8b, in der gleichen Weise, wie es die NMR-Spektren der BF_4^- und SbF_6^- -Salze zeigten¹⁴. Allerdings kann die in l.c.¹⁴ und¹⁶ beschriebene Bildung des Hexamethyl-Phenoniumkations 10 nicht beobachtet werden, da sich unsere Substanz ab ca. -20°C unter Goldabscheidung zu zersetzen beginnt.

6. Bildungsweise und Struktur von HMDB·AuCl₃

Es liegt somit nahe, in Erwägung aller bisherigen Ergebnisse, und in Analogie zur Bildung der oben beschriebenen Carboniumionen des Typs 8 (1.2.3.4.5.6-Hexamethylbicyclo [2.1.1]-hexenyl-Kationen), den Reaktionsverlauf bei der Bildung von 20 als elektrophilen Angriff eines aus dem AuCl_3 entstandenen Cl^+ -Ions auf das HMDB zu formulieren:



Grundsätzlich wäre aus dem Kation 25 auch die Bildung eines anderen Produktes möglich. Es wäre dies die Kation 9 entsprechende, chloresubstituierte Struktur 26, welche die gleiche Intensitätsverteilung der NMR-Signale



aufweisen würde wie 20. Die NMR-Spektren der analogen protonsubstituierten endo/exo-Kationen 9 sind bekannt^{18,19}, stimmen aber mit dem von 20 weniger gut überein, als diejenigen von 8a/8b.

Zudem spricht auch die oben beschriebene Bildung von 8a/8b als AuCl_4^- -Salz aus HMDB mit HAuCl_4 für die [2.1.1]-Struktur in 20.

Das Hexamethyl-Phenoniumkation 10 besitzt ein grundsätzlich andersartiges NMR-Spektrum^{38,39} und kommt deshalb als Grundlage für unsere Substanz nicht in Frage.

Abweichend von den Ionen 8a und 8b zeigt das NMR-Spektrum von 20, daß dessen Kation nur in einer der beiden möglichen Konfigurationen vorliegt. Damit übereinstimmend ändern sich die Signale bei Temperatursteigerung nicht. Ab -20°C tritt allmählich Zer-

setzung unter Abscheidung von Gold ein. Offenbar bewirkt das anstelle eines Protons eingetretene Cl^+ die Stabilisierung einer der beiden möglichen isomeren Formen.

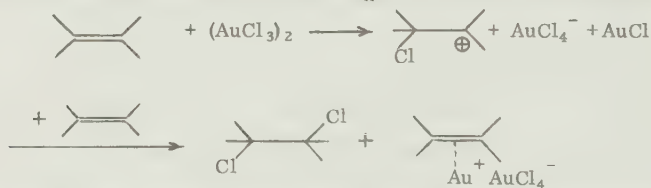
Auf der Basis der Zuordnung, die HOGEVEEN und VOLGER¹⁴ zwischen den Stereoisomeren von 8 und den NMR-Resonanzen getroffen haben, wird Kation 20 die exo(CH₃)-Konfiguration zugeschrieben; beim Übergang



wird im NMR-Spektrum das Methylsignal in aller Regel um 0,6 bis 0,7 ppm nach niedrigerem Feld verschoben; dies trifft in unserem Vergleichsfall bei Annahme der exo-Konfiguration zu, während im anderen Falle der Unterschied der Verschiebungen etwa 1,2 ppm betragen würde.

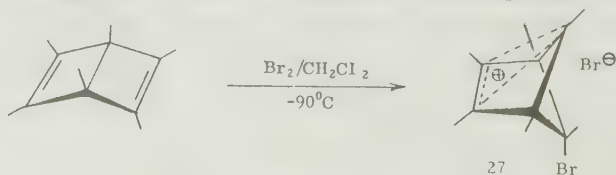
Bemerkenswert und neu ist die Doppelrolle, die das AuCl_3 bei der Bildung von 20 spielt. Es wirkt - ähnlich wie das zur gleichen Zeit am SbCl_5 festgestellt wurde^{40,41} - gleichzeitig als elektrophiles Agens (Cl^+ -Donator) und als Lewis-Säure (Bildung von AuCl_4^- , s. auch S. 49).

In den früher beschriebenen Umsetzungen von Olefinen (oder Diolefinen) mit AuCl_3 ²³ stabilisiert sich die entstandene kationische Zwischenstufe rasch durch Aufnahme eines Cl^- . Das dadurch entstandene Chlorierungsprodukt des Olefins scheidet dann aus dem Reaktionsgeschehen aus und überschüssiges Olefin vereinigt sich mit AuCl_3 und dem entstandenen AuCl zu dem Gesamtkomplex $[(\text{Olefin})_n\text{Au}]^+[\text{AuCl}_4]^-$ (s. Einleitung S. 5)



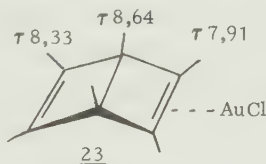
Die relative Stabilität des delokalisierten Kations von 20, wozu sicher auch die Anwesenheit des koordinativ abgesättigten Anions AuCl_4^- beiträgt, läßt im Spezialfall des HMDB die Reaktion auf dieser Stufe zum Stillstand kommen.

Eine weitere Bestätigung für die Struktur von Kation 20 lieferten kurze Zeit nach der Publikation obiger Ergebnisse²⁶ HOGEVEEN und KWANT durch die Umsetzung von HMDB mit Brom, die bei -90°C ein durch NMR in Lösung nachgewiesenes bromsubstituiertes exo-Kation 27 ergab, welches völlig unserem Kation 20 entspricht⁴²:



C. Umsetzung von HMDB mit AuCl

Der gleiche Au(I)- π -Komplex des HMDB, 23, welcher bereits bei der Reaktion des HMDB mit AuCl₃ beschrieben wurde, kann auch durch direkte Umsetzung von HMDB mit Gold(I)-chlorid bei tiefer Temperatur erhalten werden.

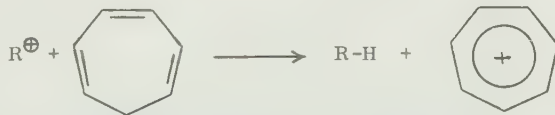


Das NMR-Spektrum, das 3 Signale gleicher Intensität aufweist (s. Formelbild 24), sowie die Tatsache, daß die Substanz bei Zerlegung mit Pyridin neben dem bekannten Pyridin-AuCl-Komplex unverändertes HMDB liefert (im gleichen Mengenverhältnis zu einer Eichsubstanz wie Substanz 23 vor der Zugabe) beweisen die Anwesenheit dieses Komplexes, welcher wegen seiner guten Löslichkeit, selbst in n-Pentan, nicht isoliert werden konnte. Es ist dies der bisher einzige Fall eines Übergangsmetall- π -Komplexes von HMDB, in dem das Metall nicht gleichmäßig von beiden Doppelbindungen beansprucht wird.

D. Reaktionen des HMDB·AuCl₅

1. Umsetzung mit Tropiliden

Als eine gute chemische Nachweisreaktion für Carbo-Kationen gilt deren Umsetzung mit Tropiliden⁴³, wobei sich das stabile Tropyliumkation bildet, welches dann leicht an seinem einfachen NMR-Spektrum nachgewiesen werden kann.

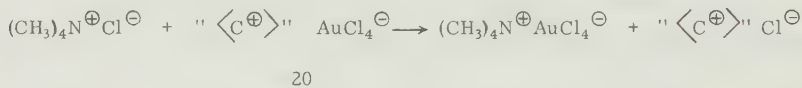


Bei der Umsetzung von 20 mit Tropiliden bei tiefer Temperatur (-40°C bis zur Zersetzungstemperatur von 20) gelang uns diese Art der Umsetzung jedoch nicht. Im gegebenen Temperaturbereich war das Signal des Tropyliumkations nicht zu beobachten.

Der Grund dafür dürfte in der Stabilität des Salzes 20 mit delokalisiertem Kation und koordinativ abgesättigtem Anion liegen.

2. Umsetzung mit Tetramethylammoniumchlorid (TMACl)

Für die Reaktion des Kations 20 mit einem Cl^- -Anion bot sich als bewährtes Verfahren die Umsetzung mit TMACl an, welches in den für die Untersuchung geeigneten Medien CH_2Cl_2 und SO_2 eine ausreichende Löslichkeit besitzt und sich, ebenso wie das Tetraäthylammoniumchlorid (TÄACl), durch umkristallisieren leicht reinigen läßt. Gegenüber dem in organischen Lösungsmitteln besser löslichen TÄACl hat das TMACl jedoch den Vorteil, daß die NMR-Absorption der Methylprotonen nicht in den Bereich fällt, in dem die Signale der entstandenen Umsetzungsprodukte zu erwarten sind (τ_{TMACl} : 6,70). Führt man die Umsetzung des Salzes 20 mit TMACl bei tiefer Temperatur in CH_2Cl_2 oder SO_2 durch, so fällt zunächst das gelbe Tetramethylammonium-tetrachloraurat(III) aus, das mittels Analyse und IR-Spektrum identifiziert wurde:



Die Mutterlauge dieses Produktes zeigt im NMR-Spektrum (s. Abb. 6) bei Temperaturen unterhalb -20°C hauptsächlich 3 nahe beieinanderliegende Signale gleicher Intensität (τ 8,38-8,87).

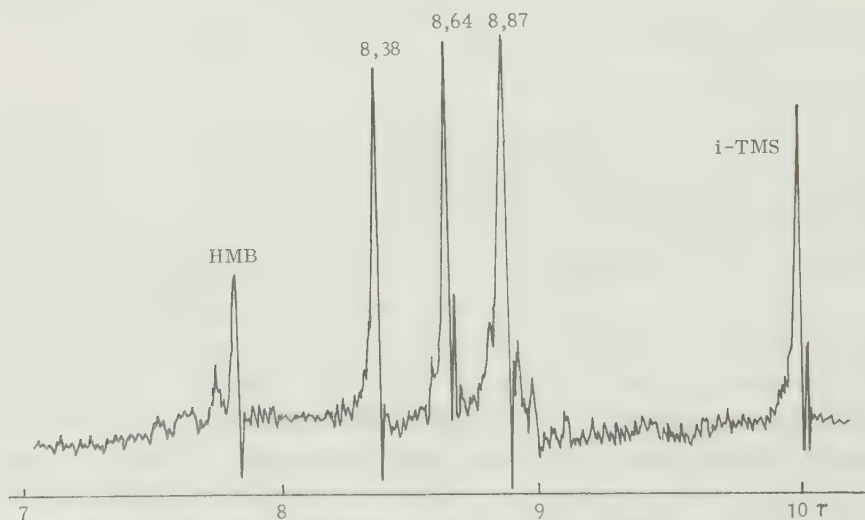
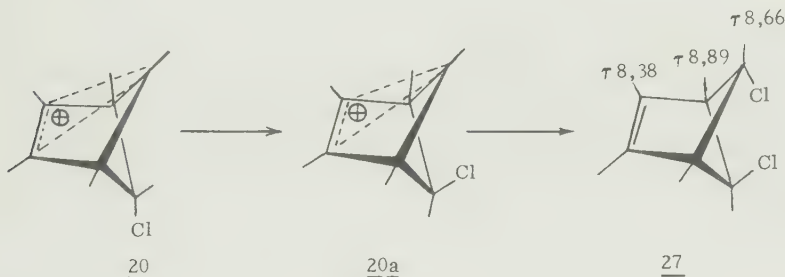


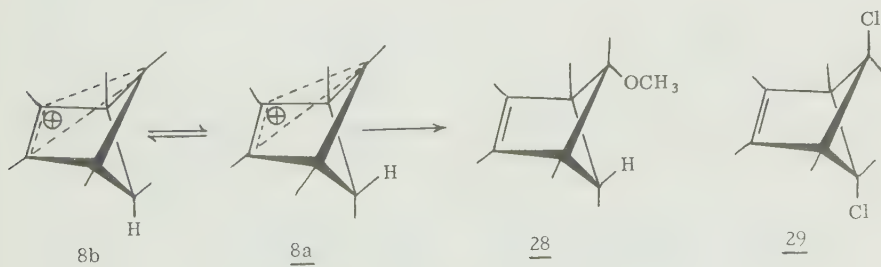
Abb. 6: NMR-Spektrum der Mutterlauge aus der Umsetzung von 20 mit TMACl in CH_2Cl_2 bei -40°C (i-TMS)

Versucht man aus dieser Lösung durch Zugabe von n-Pentan oder Abziehen des Lösungsmittels bei tiefer Temperatur eine Substanz zu isolieren, so verschwinden die drei Einzelsignale sofort, um dem Spektrum eines komplexen Produktgemisches zu weichen, welches auch dann erhalten wird, wenn man die ursprüngliche Lösung wärmer als -20°C werden läßt. Die Isolierung eines Produktes, das für die drei Einzelsignale verantwortlich ist, scheitert demnach an dessen Empfindlichkeit.

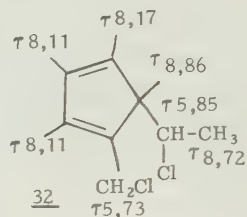
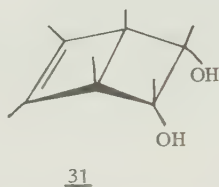
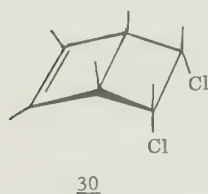
Möglicherweise bildet sich aus 20 durch Cl^- -Addition unter Umlagerung 27, das die beobachteten NMR-Signale am besten erklären würde (z.B. durch Vergleich mit dem bekannten Spektrum von 12a (S. 4) :



Die Annahme einer vor dem Cl^- -Angriff erfolgenden exo/endo-Isomerisierung von 20 zu 20a ist deshalb erforderlich, weil bei allen bisher bekannten nucleophilen Reaktionen mit Kationen des [2.1.1]-Systems der Angriff stets von der exo-Seite her erfolgt ist^{16,17,44}. Diese Umwandlung ist bei der Methanolyse des protonsubstituierten Kations 8 bereits beschrieben worden¹⁷:

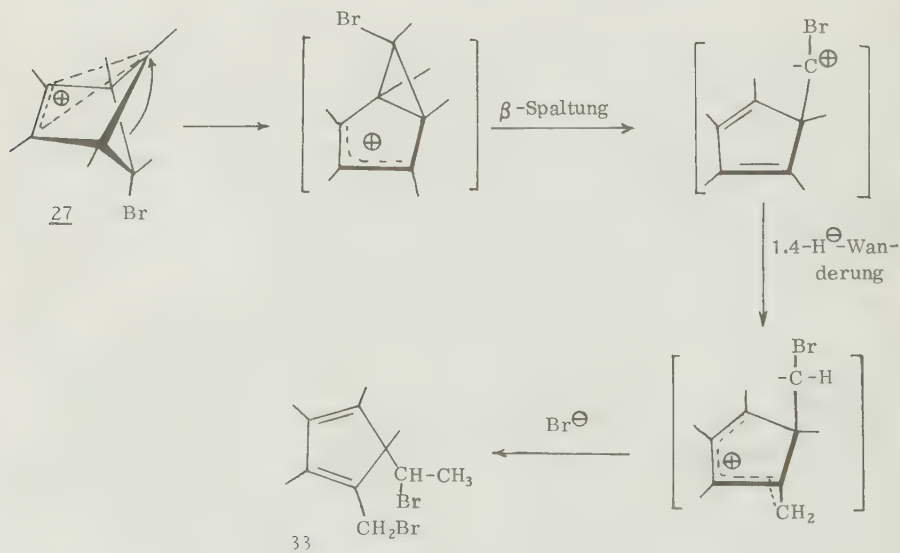


Es ist daher ein di-exo-Produkt 29, welches ebenfalls das gleiche NMR-Spektrenmuster ergeben würde, nicht wahrscheinlich. Auch das bisher noch nicht beschriebene Dichlorid 30 würde ein ähnliches Spektrenmuster erwarten lassen; es sollte sich aber, in Analogie zu dem bekannten Dihydroxyderivat 31, eher aus der Muttersubstanz HMDB selbst als aus dem Kation 20 bilden⁴⁵.



In dem komplizierten NMR-Spektrum, das bei dieser Umsetzung bei höheren Temperaturen als -20°C beobachtet wird, läßt sich lediglich das durch Ringverengung entstandene Produkt 32 mit einiger Wahrscheinlichkeit nachweisen (s. angeschr. NMR-Werte).

Die Substanz könnte sich aus 20 bzw. 27 in der gleichen Weise bilden, wie es HOGEVEEN und KWANT kürzlich bei dem entsprechenden Dibromprodukt 33 vermutet haben⁴²:



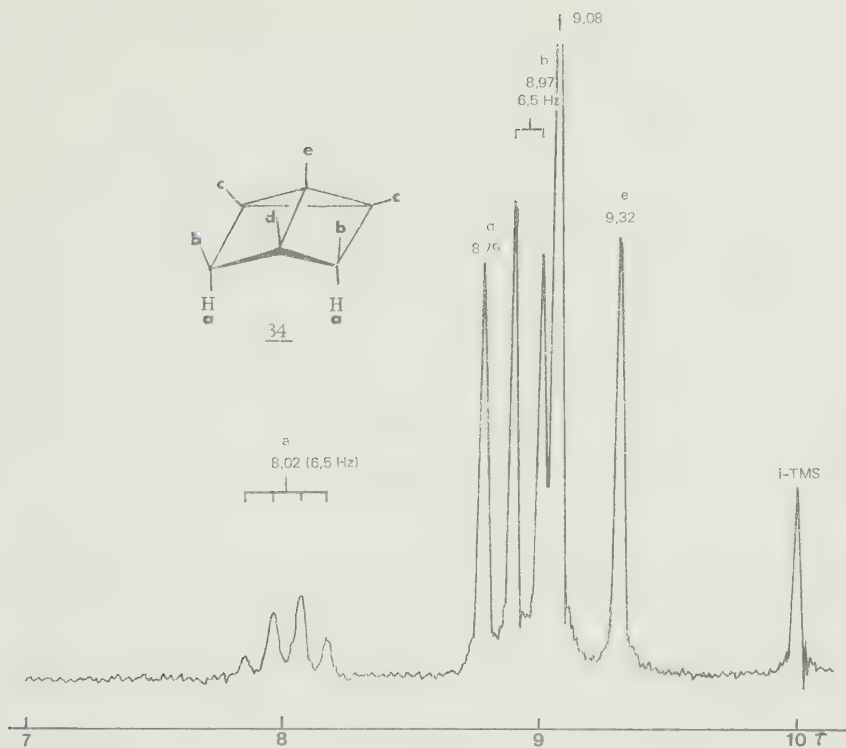
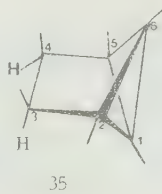
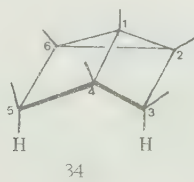


Abb. 7 NMR-Spektrum von **34** in CDCl₃ bei 20°C (i-TMS)

3. Umsetzung mit LiAlH₄

a) Die Synthese und Isolierung von exo-(C₁₂)-1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-tricyclo-[2.2.0.0^{2,6}]-hexan (**34**)

Nachdem der methylfreie Grundkörper der Titelverbindung bereits photochemisch aus Nortricyclanon in geringer Ausbeute dargestellt worden war⁴⁶ und kürzlich ein chemischer Weg mit höherer Ausbeute für diese Verbindung vorgeschlagen wurde⁴⁷, gelang es uns durch Umsetzung von **20** mit LiAlH₄ die bis dahin noch unbekannte Hexamethyl-Verbindung **34** herzustellen⁴⁸.



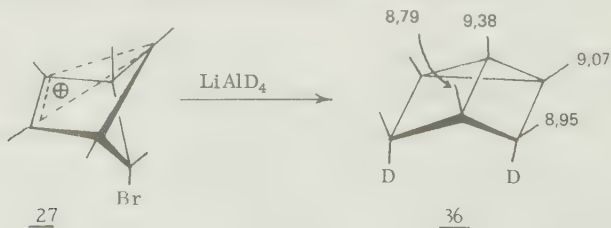
Reduziert man 20 mit LiAlH_4 bei -78°C in absol. Äther, so zeigt das NMR-Spektrum (s. Abb. 16 S. 66) des entstandenen flüssigen Reaktionsproduktes ein Gemisch aus 34 (75%) neben wenig HMDB (10%) und HMB (5%) an.

Die Trennung der Substanzen erfolgte durch präparative Gaschromatographie.

Die Analyse der terpenartig riechenden, farblosen Flüssigkeit 34 stimmt genau auf $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$. Das NMR-Spektrum (Abb. 7) läßt sich am besten mit der in der Kapitelüberschrift genannten tricyclischen Struktur vereinbaren.

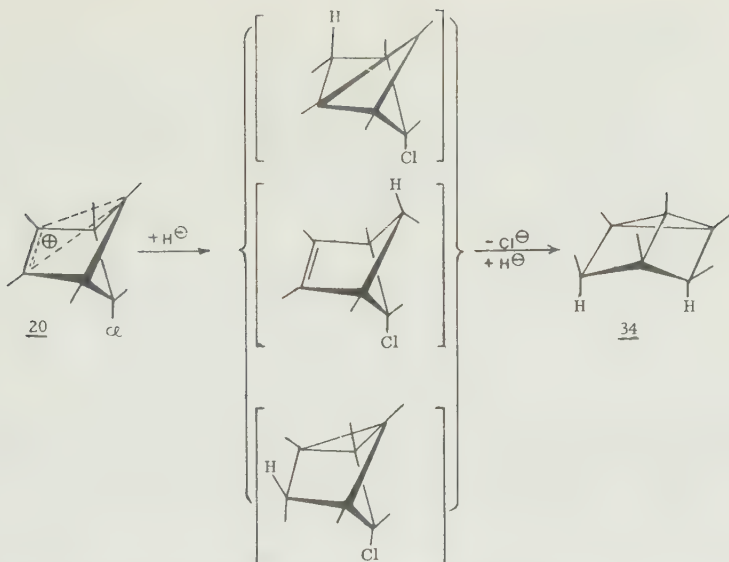
Für das Hydrierungsprodukt kommt auch die Formel des Hexamethyl-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (35) in Frage, dessen nichtmethylierter Grundkörper⁴⁹ neben verschiedenen Derivaten zugänglich ist^{50,51}; 35 sollte bei NMR-Aufnahmen ein grundsätzlich ähnliches Spektrenmuster ergeben. Diese Dihydrobenzvalen-Struktur scheidet jedoch deswegen aus, weil bei ihr die beiden Methylsingulets an C-1 und C-6 (bei τ 8,79 und 9,32, je 3 H) infolge sehr ähnlicher chemischer Umgebung viel näher beisammen liegen müßten. Auch wäre die Lage von τ 8,79 für eine Methylgruppe in der 1- bzw. 6-Stellung des Dihydro-benzvalens 35 zu niedrig, während der Wert τ 9,32 für die gleiche Stellung zu hoch wäre, wie aus dem Spektrenvergleich entsprechender Substanzen hervorgeht^{9,52}. Zur Frage, ob in 34 eine exo- oder endo-(CH₃)-Gruppierung gegeben ist, ist zu sagen, daß bei einer endo-Stellung die beiden Methylgruppen in 3- und 5-Position sich sterisch behindern müßten. Es ist daher bei 34 die exo-(CH₃)-Konfiguration vorzuziehen.

Eine völlige Bestätigung unserer Ergebnisse lieferte in jüngster Zeit die erneute Darstellung dieses tricyclischen Produktes, allerdings mit D statt H in 1,5-Stellung, durch die Arbeitsgruppe um HOGVEEN⁵³. Man ging dabei vom bromsubstituierten Kation 27 aus und erhielt durch Reduktion mit LiAlD_4 nach unserer Vorschrift den 34 analogen, zweifach deuterierten Kohlenwasserstoff 36 in 60% Ausbeute:

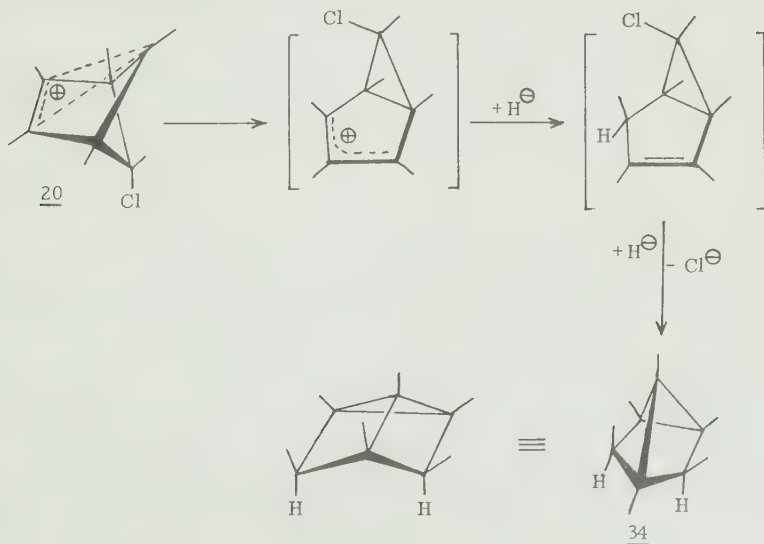


b) Der Reaktionsweg zur Bildung der tricyclischen Verbindung 34

Die erste Stufe des Weges 20 $\rightarrow$ 34 besteht vermutlich im Angriff eines Hydridions auf eines der drei positiven Zentren von 20. Nach Abspaltung von Cl^- an C-6 und einer anschließenden Wagner-Meerwein-Umlagerung kann der Angriff des zweiten Hydridions unter Bildung des Endproduktes 34 erfolgen:



Prinzipiell ist allerdings auch ein zweiter Reaktionsweg möglich, bei dem der Primärschritt eine Umlagerung von 20 zum bicyclischen [3.1.0]-System wäre - eine Umlagerung, die bereits bei der Umsetzung von 20 mit Cl^- bei höheren Temperaturen beschrieben wurde (s. S. 18) und die auch in anderem Zusammenhang bekannt ist^{17,42}. Dieser Weg vermeidet den ungewöhnlichen, wenn auch nur zu einem intermediären Produkt führenden endo-Angriff des Hydridions in der 5-Stellung von 20:



E. Umsetzung des HMDB mit SbCl_5

Die von HUISGEN und GASTEIGER untersuchte Reaktion von SbCl_5 mit COT^{40,41}, bei der das SbCl_5 sowohl als Cl^+ -Donor, als auch als Lewis-Säure reagiert, ist ein völliger Parallelfall zu der von uns beschriebenen Umsetzung des AuCl_3 mit HMDB (s. S. 15).

Es ließ sich daher vermuten, daß eine Umsetzung des HMDB mit SbCl_5 das gleiche Produkt (20, als Hexachloroantimonat) wie bei der Umsetzung mit AuCl_3 hervorbringen sollte, was eine zusätzliche Bestätigung der bereits beschriebenen Bildungsweise von $\text{HMDB} \cdot \text{AuCl}_5$ 20 wäre.

Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung des HMDB mit SbCl_5 Kation 20 (als SbCl_6^- -Salz) - sowohl in SO_2 , als auch in CH_2Cl_2 bei tiefer Temperatur.

Das charakteristische NMR-Spektrum (2 : 1 : 2 : 1 Signalmuster) unterscheidet sich in seinen chemischen Verschiebungen nur unwesentlich von dem des gleichen Kations 20 als Tetrachloroaurat (s. Abb. 1, S. 5).

II. Cyclooctatetraen und Gold(I)- bzw. Gold(III)-chlorid

A. Einleitung

1. π -Komplexe mit COT

Seitdem das COT, 39 Jahre nach seiner ersten Synthese (1911 durch WILLSTÄTTER^{54,55}) im Jahre 1940 durch REPPE in technischem Maßstab zur Verfügung stand^{56,57}, erschienen zahlreiche Veröffentlichungen über dessen metallorganische π -Komplexe⁵⁸.

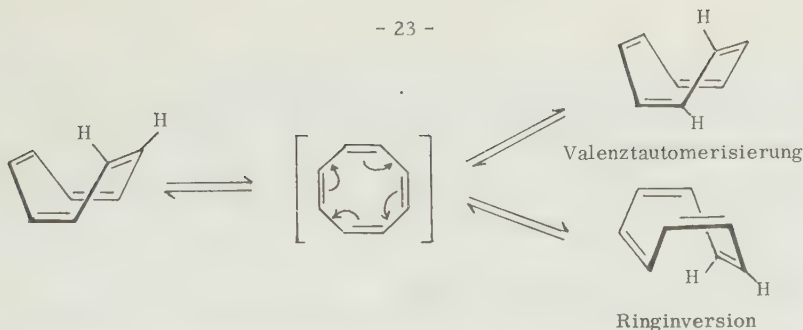
Der Grund für die große Bereitschaft des COT zur Komplexbildung liegt in dem nicht aromatischen, rein olefinischen Charakter dieses 8π -Elektronensystems. Wegen der Wannenform⁵⁹⁻⁶¹, in der sich das spannungsfreie Molekül befindet (s. Abb.), kommt es



zu keiner durchgehenden Überlappung der p-Orbitale. Es ist daher verständlich, daß Cyclooctatetraen als cyclisches Tetraolefin leicht π -Komplexe mit Übergangsmetallen eingeht.

Zwei sehr wichtige Eigenschaften des COT, die die Ursache für das von diesem Kohlenwasserstoff gezeigte Einzelsignal im NMR-Spektrum bilden, seien hier angeführt:

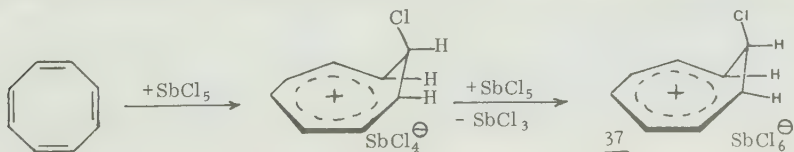
Es sind dies das rasche Fluktuieren der Doppelbindungen (Valenztautomerisierung) und weiterhin ein schnelles Inversionsgleichgewicht (s. Abb.):



Beide Vorgänge, Valenzisomerisierung und Ringinversion, sind reversibel und durchlaufen einen planaren antiaromatischen Übergangszustand. Diese Phänomene wurden erstmals von ANET⁶² und ROBERTS⁶³ untersucht; dabei wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aus der Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale der ¹³C-Satelliten die Geschwindigkeitskonstante für die Valenzisomerisierung bestimmt. Sie beträgt 70 sec⁻¹ bei 0°C, während für die Ringinversion amsubstituierten Cyclooctatetraen⁶² ein extrapolierte Wert von ca. 10 sec⁻¹ gefunden wurde⁶⁴. Die vergleichbaren freien Aktivierungsenergien betragen ca. 17 kcal/mol für die Valenzisomerisierung und ca. 15 kcal/mol für die Ringinversion - dies allerdings an einem substituierten COT-Derivat gemessen⁶². Neuere theoretische Überlegungen bestätigen diese experimentellen Befunde⁶⁵. Obwohl schon die erste Veröffentlichung der REPPE-schen Arbeiten über die COT-Synthese aus Acetylen die Bemerkung enthielt, daß COT mit wäßriger Silbernitrat- bzw. ammoniakalischer Kupfer(II)-chlorid-Ammoniumchlorid-Lösung kristallisierte Additionsverbindungen bildet⁵⁶, und diese Komplexe später genauer untersucht wurden^{66,67}, war bis zur vorliegenden Arbeit nichts bekannt über COT-Komplexe mit Gold. Die Darstellung und Untersuchung solcher Komplexe des COT mit AuCl und AuCl₃ war ein Teil der vorliegenden Arbeit.

2. Homotropyliumsalze

Die Chemie der Homotropyliumsalze wurde in den letzten Jahren ausführlich von HUISGEN und Mitarbeitern untersucht^{40,68-70}, ebenso der damit verknüpfte komplizierte Halogenierungsmechanismus^{41,71}, bei dem sich erwies, daß das Antimonpentachlorid, wie schon bei den Reaktionen mit HMDB erwähnt, als Halogenierungsmittel eine ungewöhnliche Doppelrolle als Donor für Chlor-Kationen und als starke Lewisäure spielt^{40,41}. Dies führt im Falle des COT zur Bildung des chloresubstituierten Homotropyliumkations 37.



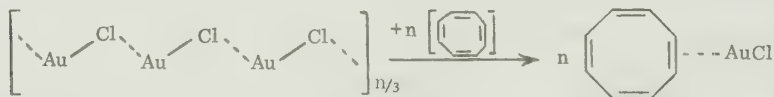
Für uns stellte sich nun die Frage, ob - nachdem gegenüber HMDB ein analoges Verhalten von SbCl_5 , AuCl_3 und HAuCl_4 festgestellt worden war - auch gegenüber COT eine solche Analogie konstatiert werden kann. Im Falle des HAuCl_4 würde dies die Bildung des Tetrachloroaurats des Homotropylum-Kations bedeuten, im Falle des AuCl_3 wäre ein dem Kation von 37 entsprechendes Ion zu erwarten.

B. Die Darstellung des Komplexes $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$

1. Aus AuCl und COT

a) In CH_2Cl_2

Das zitronengelb gefärbte Gold(I)-chlorid setzt sich in direkter Reaktion mit der äquivalenten Menge an COT zum blaßgelb gefärbten $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplex um. Da das Gold(I)-chlorid in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, kann man die Reaktion nur in Suspension vornehmen. Es handelt sich hierbei also um eine Oberflächenreaktion. Die Entstehung der Komplexmoleküle kann, wie schon REINHEIMER gefunden hat²⁴, als Anlagerung einer olefinischen Doppelbindung an das Gold(I)-chlorid aufgefaßt werden. Dabei müssen die Chlorbrücken des polymeren AuCl ⁷² gespalten werden und das Gold(I) behält in dem sich bildenden Komplex seine zweifache Koordination bei.



Gut geeignet als Reaktionsmedium ist von vornherein jedes inerte Lösungsmittel, das folgende zwei Kriterien erfüllen muß:

1. Das Cyclooctatetraen muß darin gut löslich sein.
2. Es muß bis -78°C gekühlt werden können, ohne daß es gefriert oder seine Viskosität zu sehr ansteigt.

Diese starke Kühlung muß bei der Darstellung angewandt werden, da die gebildeten Komplexe äußerst temperaturempfindlich sind und schon bei -20°C eine allmähliche Zersetzung zu beobachten ist. Bei Raumtemperatur tritt die Zersetzung augenblicklich ein. Über sie wird auf S. 38 berichtet.

b) In Schwefeldioxid

Flüssiges SO_2 als Lösungsmittel⁷³ hat sich im Rahmen dieser Arbeit aus mehreren Gründen bewährt. Es besitzt wie Methylenchlorid eine sehr gute Lösefähigkeit für organische Moleküle, insbesondere Olefine, und kann bis ca. -75°C verwendet werden. Da

SO₂ außerdem im NMR-Bereich keine Absorption aufweist, ist es für diese Untersuchungsmethode bei tiefen Temperaturen ein ideales Lösungsmittel. Dies gilt vor allem auch bei der Reaktion mit Fluorsulfonsäure, über die auf S. 40 berichtet wird.

Die Umsetzung des COT mit AuCl in flüssigem Schwefeldioxid verläuft im Prinzip wie die Umsetzung in Methylenchlorid. Allerdings wird hier ein unreineres Produkt erhalten.

2. Aus DMA·AuCl bzw. Hexin·AuCl und COT durch Ligandenaustausch

FORKL hatte gefunden²⁹, daß der schwerlösliche Komplex Tolan·AuCl besonders leicht aus Hexin·AuCl (Hexin = Diäthylacetylen) oder DMA·AuCl (DMA = Dimethylacetylen) durch Austausch des Liganden hergestellt wird.

In unserem Falle wurde versucht, aus dem Dimethylacetylen·AuCl oder Hexin·AuCl mit überschüssigem COT das COT·AuCl rasch und sauber zu erhalten



Wir mußten jedoch die Erfahrung machen, daß die "Umkomplexierung" des DMA·AuCl oder Hexin·AuCl mit COT keinen präparativen Vorteil gegenüber dem direkten Syntheseweg bietet.

C. Die spektralen Eigenschaften des Au(II)-Komplexes

1. NMR-Tiefemperaturuntersuchungen

a) Die Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln

Da COT·AuCl nur bei tiefen Temperaturen untersucht werden kann, scheiden für NMR-Untersuchungen alle Lösungsmittel von vornherein aus, deren Gefrierpunkt oberhalb der Meßtemperaturen liegt. Bei -78°C löst sich der Komplex in ausreichender Menge in flüssigem SO₂, das sich als das beste Lösungsmittel erwiesen hat.

Es wurde ferner gemessen in CDCl₃ (bis ca. -60°C), Frigen 11 (CCl₃F, bis -111°C), CD₃NO₂ (bis -30°C) und in Diäthyläther (bis -120°C).

Der Komplex zeigt in allen Lösungsmitteln nur ein scharfes Protonensignal, dessen chemische Verschiebung relativ zu internem TMS aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist:

Tabelle 3: Chemische Verschiebung von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ in τ rel. zu internem TMS in verschiedenen Lösungsmitteln. Daneben Vergleichswert für unkomplexiertes COT.

Lösungsmittel	Komplex τ	COT τ	Meßtemperatur	Löslichkeit
SO_2 fl.	3,98	4,20	-40°C	gut
CDCl_3	4,03	4,17	-40°C	mittel
CD_3NO_2	4,08	4,19	-30°C	mittel
CCl_3F	4,26	4,32	-60°C	schlecht

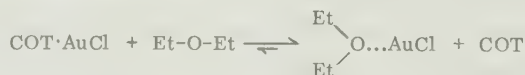
Daß diese Signale, die in der Nähe der Absorption des freien COT liegen, dem Komplex zuzuordnen sind, beweist folgender Versuch:

Bei Zugabe eines starken Komplexbildners wie Pyridin, erscheint sofort das Spektrum des freien COT. Als Nebenprodukt entsteht Pyridin $\cdot \text{AuCl}$. Wiederholt man diesen Versuch in Anwesenheit einer Standardsubstanz wie 1,2-Dichloräthan, wobei zunächst das Integralverhältnis Komplex/Standard der NMR-Aufnahme bestimmt wird, und versetzt anschließend mit Pyridin im Überschuß, so hat das entstehende COT das gleiche Integralverhältnis zum Standard, wie vorher der Komplex. Die Umkomplexierung erfolgt also quantitativ.

Es sind vergleichbare COT-Komplexe von $\text{Cu}^{74,75}$ und $\text{Ag}^{56b,76}$ bekannt, die im NMR-Spektrum ebenfalls nur ein einzelnes Protonensignal zeigen^{75,77}.

Im Diäthyläther als Lösungsmittel kann man, im Gegensatz zu den restlichen in der Tabelle angeschriebenen Solventien, nur ein Signal erkennen, das entweder ganz in der Nähe des freien COT liegt, oder aber ihm selbst zuzuordnen ist ($\tau 4,22$ bei -30°C mit i-TMS als Standard - freies COT in Et_2O bei $\tau 4,25$ und -50°C). Zugabe von Pyridin zu einer derartigen Komplexlösung verschiebt das Signal nur unwesentlich nach höherem Feld (um ca. 0,03 bis 0,05 τ).

All dieses zeugt für eine vermutlich weitgehende Umkomplexierung des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ entsprechend folgendem Gleichgewicht:



b) Die Dissoziation des Komplexes

Die in den NMR-Spektren beobachteten Einzelsignale des Komplexes, welche in den Lösungsmitteln der Tabelle 3 aufgenommen wurden, geben auch einen Gleichgewichtszustand wieder und stammen nicht vom undissoziierten Komplex:



Dies kann man daran erkennen, daß bei Zugabe von COT zu einer Lösung des Komplexes sich ein neues NMR-Signal zeigt, das je nach der Menge des zugegebenen Olefins nach höherer Feldstärke verschoben wird. Das neue Signal liegt dann zwischen der ursprünglichen Absorption und der des freien COT. Das Auftreten derartiger schneller Gleichgewichte wurde in ähnlicher Weise bei anderen Komplexen nachgewiesen⁷⁸.

Die Eigenschaft des COT·AuCl zu dissoziieren, mit dem freien Liganden also in einem raschen Austauschgleichgewicht zu stehen, ist bei Gold-Komplexen nicht neu.

HÜTTEL und FORKL haben daraus nach einer von M. NAKANO et al.⁷⁹ gegebenen Vorschrift die Stabilitätskonstanten der Acetylen-Au(III)-chloridkomplexe mittels NMR-Messung bestimmt^{77, 79} (über diese Bestimmung bei dem vorliegenden COT·AuCl-Komplex wird auf S. 37 berichtet).

c) Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung

Zu erwähnen ist die geringe Temperaturabhängigkeit der chem. Verschiebung des Komplexsignals im NMR-Spektrum, wie Tabelle 4 zeigt:

Tabelle 4: Chem. Verschiebung des Signals von COT·AuCl in τ bei verschiedenen Temperaturen in fl. SO₂. Standard i-TMS.

<u>Temperatur</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
-32,5°C	3,99
-53,0°C	3,96
-69,0°C	3,92

Man sieht hierbei deutlich, daß die Dissoziation des Komplexes bei sinkender Temperatur zurückgeht, wie es für eine Reaktion mit positiver Enthalpie erwartet werden muß.

d) Versuch zum Nachweis weiterer dynamischer Gleichgewichte

Außer der Dissoziation besteht aber ein weiteres Phänomen, das unabhängig davon im NMR-Spektrum ein Einzelsignal verursachen könnte, nämlich die "rasche" Valenztautomerie des Liganden im Komplex selbst, ähnlich wie sie vom freien COT bekannt ist (s. S. 22). Auch dieses Phänomen sollte beim Überschreiten einer bestimmten Koaleszenztemperatur die Beobachtung nur eines Signals bewirken.

Die Geschichte der fluktuierenden COT-Komplexe begann 1959 mit der Darstellung des COT·Fe(CO)₃ Komplexes⁸⁰⁻⁸². MANUEL und STONE beobachteten in dessen NMR-Spektrum nur ein einziges scharfes Signal.

In den folgenden Jahren wurden von mehreren Arbeitskreisen⁸³⁻⁸⁶ verschiedene Strukturvorschläge 38-40 für diesen "stereochemisch dynamischen" Komplex gemacht.

Nach dieser ersten Runde des Meinungsaustausches erschienen weitere Arbeiten, die auch Fe-Komplexe mit substituierten COT-Liganden in die Untersuchungen mit einbezogen^{87,88}. Es zeigte sich dabei, daß der Struktur 38, in der das Metall 1.3-dienartig gebunden ist, deutlich der Vorzug zu geben sei. Den Beweis lieferte schließlich ein bei 100 MHz und ca. -150°C aufgenommenes, gut aufgelöstes NMR-Spektrum, das 4 verschiedene Signale zeigte, und zwingend der Struktur 38 zugeordnet werden konnte⁸⁹.

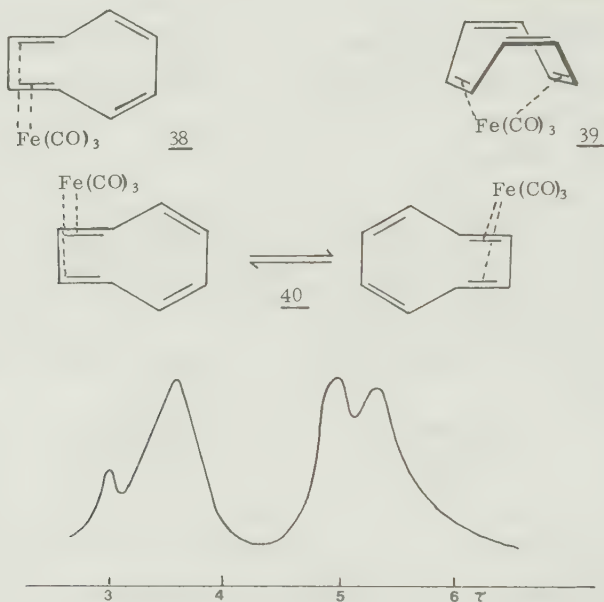


Abb. 8: NMR-Spektrum von COT·Fe(CO)₃ bei ca. -150°C und 100 MHz.

Die Schwierigkeit bei der Deutung dieser Spektren lag darin, daß bei -150°C , der niedrigsten erreichbaren Meßtemperatur, das COT·Fe(CO)₃ noch nicht endgültig "fixiert" ist. Die Grenztemperatur, bei der keine Valenztautomerisierung des Liganden mehr erfolgt, wurde dann allerdings bei COT·Ru(CO)₃ gefunden, das sich analog dem Fe-Komplex verhält^{90,91}. Hier lag diese Grenztemperatur in einem höheren Bereich. Unterhalb -95 bis -110°C trat eine Aufspaltung in 4 Signale ein. Daraus ergab sich auch der Mechanismus für die stereochemische Dynamik dieses und auch des COT·Fe(CO)₃-Komplexes 38. Er besteht in einer 1.2-Verschiebung des Metallatoms mit konzertierter Wanderung des Doppelbindungssystems im Liganden (Abb. 9):

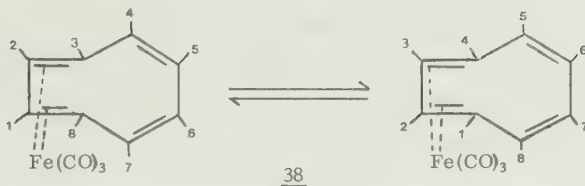
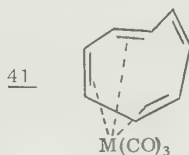


Abb. 9: Gleichzeitige 1.2-Verschiebung des Metallrestes und konzertierte Umlagerung des Liganden beim $\text{COT} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex.

Ein anderer Typ von Komplexen, $\text{COT} \cdot \text{M}(\text{CO})_3$, mit Cr, Mo und W als Metall^{84,92}, besitzt im "eingefrorenen" Zustand, der hier schon bei ca. -40°C erreicht ist, drei Doppelbindungen, die an das Metall koordiniert sind, und eine freie unkoordinierte Doppelbindung (41):



Auch in diesem Fall wird der Valenztautomerisierung, die zur Koaleszenz führt (bei $+50$ bis $+100^\circ\text{C}$) der gleiche Mechanismus zugeschrieben.

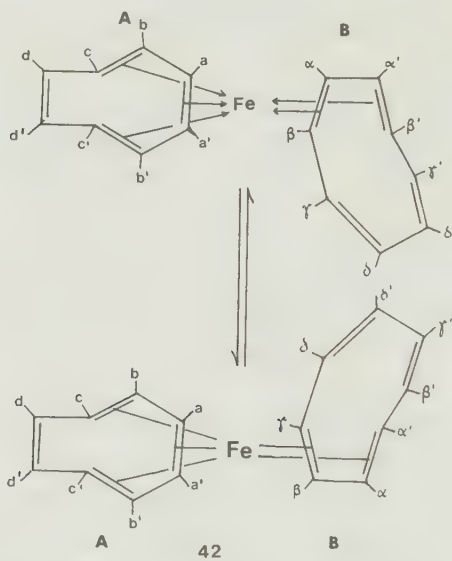
Noch ein weiterer, kürzlich gefundener COT-Komplextyp sollte bei der Diskussion um NMR-Tieftemperaturspektren des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplexes berücksichtigt werden.

Es ist dies das $(\text{COT})_2\text{Fe}^0$ (42), das 1967 entdeckt wurde⁹³. NMR-Aufnahmen der Substanz bei Raumtemperatur zeigten ebenfalls nur einen Einzelpeak. Durch Tieftemperaturaufnahmen wurde festgestellt, daß es sich dabei um eine Sandwich-Struktur mit zwei- und dreifach koordinierten Liganden handelt, von denen nur der dreifach koordinierte bei -84°C eingefroren werden konnte⁹⁴ (s. Abb. S. 30).

Aus all dem wird klar, daß sowohl Koaleszenztemperatur wie auch die "Einfriertemperatur" für Komplexe mit dreifach koordiniertem COT signifikant höher liegen als für Komplexe mit doppelt koordiniertem Liganden.

Zur Untersuchung, ob eine ähnliche Valenztautomerie des COT-Liganden auch beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ eine Rolle spielt, wurde der Komplex bei sehr tiefen Temperaturen im NMR untersucht. Wie bereits beschrieben, zeigte sich bei Temperaturen bis ca. -70°C in SO_2 noch keine Verbreiterung des Komplexsignales. Schon bei Vorversuchen mit Hilfe eines hochauflösenden 60 MHz NMR-Gerätes zeigte sich jedoch, daß selbst bei -127°C in CCl_3F (Frigen 11) keinerlei Signalverbreiterung zu sehen war. Daraus folgt, daß wahrscheinlich beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ der Ligand weder dreifach noch doppelt koordiniert ist, son-

dern daß es sich um eine einfache Koordination handeln dürfte. Leider ließ sich kein Lösungsmittel finden, in dem diese Annahme durch Aufnahme eines NMR-Spektrums bei noch tieferer Temperatur nachgeprüft hätte werden können (In Frigen 12 (CCl_2F_2), in dem man bis -155°C untersuchen könnte, war der Komplex völlig unlöslich).



e) Zur chemischen Verschiebung des Komplexliganden

Vergleicht man das NMR-Spektrum des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ mit Spektren anderer AuCl -Komplexe cyclischer Olefine oder Polyolefine²⁴, aber auch mit Spektren von Olefinkomplexen anderer Metalle, so stellt man folgendes fest:

Während bei Platin⁹⁵, Molybdän- oder Chromkomplexen⁹⁶ Verschiebungen bis zu 3τ nach höherem Feld relativ zum freien Liganden gefunden wurden, und bei Silberkomplexen die komplexierten Olefinprotonen nach tieferem Feld verschoben wurden⁷⁸, ist diese Verschiebung bei AuCl -Komplexen mit cyclischen Olefinen nicht einheitlich²⁴, jedoch in der Größenordnung deutlich kleiner (um ca. $0,3\tau$ relativ zum freien Liganden), ähnlich wie dies bei Cu -Komplexen kürzlich gefunden wurde⁷⁵.

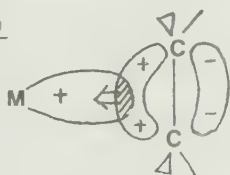
Es wurden bei den AuCl -Komplexen mit Cyclopenten, Cyclohexen und Cyclohepten Verschiebungen nach tieferem Feld gefunden, so wie das beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplex auch der Fall ist. Die Verschiebungsrichtung kehrt sich beim Achtring und größeren Ringen um²⁴.

Auch bei den AuCl-Komplexen von offenkettigen 1-Olefinen tritt eine Verschiebung der Signale des komplexierten Olefins nach höherem Feld ein. Der Grund für diese unterschiedliche Verschiebungstendenz, selbst bei Komplexen mit gleichem Komplexmetall, liegt hauptsächlich in der unterschiedlich starken Inanspruchnahme der vom Liganden zum Metall gerichteten σ -Bindung und der rückbindenden π -Bindung (back donation) bei den einzelnen Komplexen.

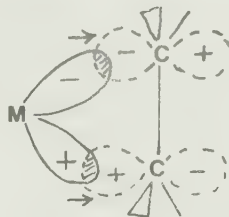
Nach dem heute allgemein anerkannten Modell von M.J.S. DEWAR^{97,98}, abgeleitet aus der MO-Theorie, besteht eine Olefin-Metallbindung bei Olefin- π -Komplexen aus zwei Anteilen:

1. Einer σ -Bindung, die durch Überlappen von bindenden π -Orbitalen des Olefins mit unbesetzten Orbitalen bzw. Hybridorbitalen geeigneter Symmetrie des Metalls zustandekommt.
2. Einer π -Bindung, die durch Wechselwirkung von besetzten Orbitalen des Metalls (d-Orbitale) mit leeren, antibindenden Orbitalen des Olefins zustandekommt (back donation) - (s. Abb. 10).

Abb. 10



1. Olefin $\longrightarrow$ Metall-Bindung aus besetzten π -Orbitalen in freie Metallorbitale (σ -Bindungsanteil)



2. Back-donation, Metall $\longrightarrow$ Olefin aus besetzten Metall-Orbitalen in freie Olefin- π^* -Orbitale (π -Bindungsanteil)

Überwiegt nun bei einem Komplex die σ -Bindung gegenüber der π -Bindung, so wird die magnetische Abschirmung der betrachteten Protonen geringer und im NMR tritt eine Verschiebung nach tieferem Feld auf. Eine umgekehrte Verschiebung nach höherem Feld läßt sich beobachten, wenn die back-donation π -Bindung stärker ist als die σ -Bindung⁷⁸. Es läßt sich nach diesem Modell für $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ daher ableiten, daß die π -Bindung hier etwas schwächer ist als die σ -Bindung Olefin $\longrightarrow$ Metall. Das gleiche Ergebnis, nämlich eine geringe Verschiebung der an der komplexierten π -Bindung befindlichen Protonen nach tieferem Feld, wurde neben den schon erwähnten Gold(II)-Komplexen niedriger Cycloolefine²⁴ auch bei Acetylen-AuCl-Komplexen gefunden^{27,29}.

Zum gleichen Ergebnis für einen $\text{COT} \cdot \text{Cu}(\text{I})$ -Komplex kamen kürzlich SALOMON und KOCHI bei einer ähnlichen Bindungsbetrachtung, die auf Grund der festgestellten Dichotomie der NMR-Verschiebungsrichtung an Cu-Olefin-Komplexen durchgeführt wurde⁷⁵. Fast alle Olefin- bzw. Acetylen- π -Komplexe des einwertigen Goldes sind extrem instabil. Es wäre übertrieben, alleine aus obigen Betrachtungen Rückschlüsse auf die Stabilität der einzelnen Komplexe zu ziehen. Einerseits sind Verbindungen wie beispielsweise Analoga des Zeisesalzes, bei denen die π -back-donation wesentlich stärker ist als die σ -Bindung, sehr stabil. Andererseits ist dieses Bindungsverhältnis bei offenkettigen Silberkomplexen, die ebenfalls stabil sind, gerade umgekehrt⁷⁸.

2. Das Mössbauer-Spektrum

Abbildung 11 zeigt die bereits bei $\text{Au}(\text{III})$ -Verbindungen (s. S. 7) erwähnte lineare Beziehung zwischen IS und QS, diesmal für $\text{Au}(\text{I})$ -Verbindungen³¹.

In dieser Beziehung für Gold(I)-Verbindungen liegt der Komplex $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ erwartungsgemäß nahe der Geraden, was das Vorliegen von $\text{Au}(\text{I})$ beweist. Zudem sind die gefundenen IS- und QS-Werte in der Größenordnung des Acetylen-Gold(I)-Komplexes $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ und des Olefin-Gold(I)-Komplexes Dicyclopentadien $\cdot \text{AuCl}$ ²⁴, so daß daraus ein analoger Aufbau des AuCl -Restes im Komplex $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ anzunehmen ist.

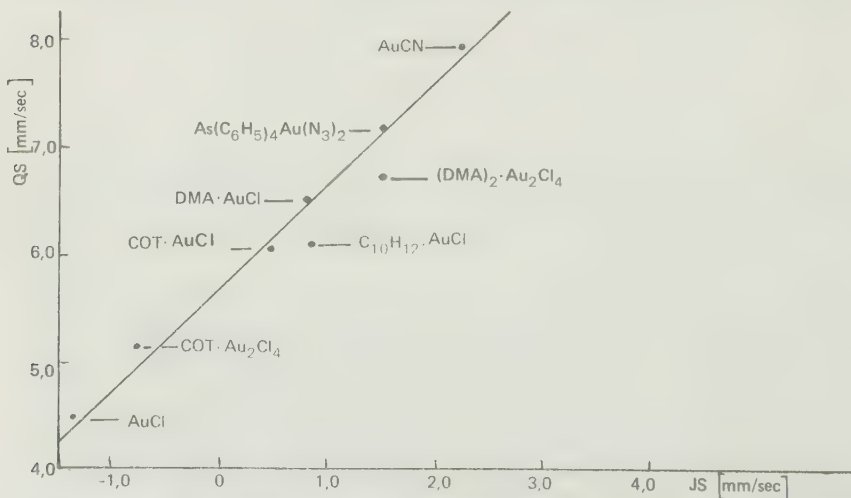


Abb. 11: IS gegen QS von $\text{Au}(\text{I})$ -Verbindungen entnommen aus³¹ und ergänzt durch $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$, $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ sowie die $\text{Au}(\text{I})$ -Signale von $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ^{27,29} und $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (s. S. 46).

Tabelle 5: Mössbauer-Spektren von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$, $\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$ und Dicyclopentadien $\cdot \text{AuCl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{AuCl}$)
 $T = 4,0 \text{ K}$, gemessen rel. zu einer Au/Pt Quelle für den $77 \text{ keV } \gamma$ -Übergang von ^{197}Au .

Verbindung	IS mm/sec.	QS mm/sec.
$\text{COT} \cdot \text{AuCl}$	$0,45 \pm 0,08$	$6,10 \pm 0,16$
$\text{DMA} \cdot \text{AuCl}^{27,28}$	$0,79 \pm 0,02$	$6,38 \pm 0,04$
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{AuCl}^{31}$	$0,83 \pm 0,02$	$6,04 \pm 0,04$

Die Isomerieverschiebung IS ist proportional der s-Elektronendichte am Kernort:

$$\text{IS} = \text{const} \cdot \{ |\psi_{(0)}|_A^2 - |\psi_{(0)}|_S^2 \} \cdot (R_a^2 - R_g^2)$$

$$\text{const} = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot Z \cdot e^2, \text{ mit } Z = \text{Protonenzahl, } e = \text{Elementarladung}$$

$$|\psi_{(0)}|_A^2 = \text{Elektronendichte (Quadrat der Wellenfunktion) am Kernort des Absorbers (Substanz)}$$

$$|\psi_{(0)}|_S^2 = \text{Elektronendichte am Kernort der Quelle (Au/Pt)}$$

$$R_a^2 - R_g^2 = \text{Differenz der mittleren Kernradienquadrate im angeregten und im Grundzustand (Kernfaktor).}$$

IS ist sehr empfindlich gegenüber Veränderungen in der Elektronenanordnung der Valenzschale. Die Elektronendichte am Kernort wird durch jede Beeinflussung der s- und d-Elektronen der Valenzschale verändert. Dies äußert sich in der Veränderung der Isomerieverschiebung. Man kann dabei zwischen zweierlei Einflüssen unterscheiden:

a) Direkter Einfluß:

Veränderung der Besetzung des äußersten s-Orbitals: Eine Zunahme der Besetzung bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am Kernort und umgekehrt erniedrigt sich diese bei einer Abnahme der Besetzung des äußersten s-Orbitals.

b) Indirekter Einfluß:

d-Elektronen und in sehr geringem Ausmaß auch die p-Elektronen der inneren Schalen schirmen äußere s-Elektronen gegen die Anziehung des Atomkerns ab³¹. Ein Abzug dieser d- und p-Elektronen (z.B. durch Wechselwirkung mit antibindenden Ligandenorbitalen - back-donation) vermindert die Abschirmung gegenüber den Valenz-s-Elektronen. Dadurch erhöht sich die Anziehungskraft des Atomkerns, die s-Elektronen nähern sich dem Kern und die Elektronendichte am Kernort steigt. Der gegenteilige Effekt tritt ein, wenn die Besetzung von p- und vor allem d-Orbitalen erhöht wird. Im Falle des Goldes, bei dem $R_a^2 - R_g^2$ positiv ist, gilt bei der Betrachtung beider obiger Einflüsse die Tatsache, daß

bei Zunahme der Elektronendichte am Kernort des untersuchten Atoms auch die Isomerieverschiebung zunimmt.

Als Ergebnis tritt in unserem Falle des Ersatzes von Cl-Atomen des polymer aufgebauten AuCl^{72} durch das Olefin COT, wie schon beim Ersatz durch das Dimethylacetylen beobachtet^{27,29}, eine starke Zunahme der Isomerieverschiebung gegenüber dem unkomplexierten AuCl auf.

Tabelle 6: Zunahme der Isomerieverschiebung IS (mm/sec) bei hälftigem Ersatz von Cl in $(\text{AuCl})_n$ durch COT. (Vergleich: Ersatz durch DMA)

	AuCl	COT·AuCl	DMA·AuCl
IS:	- 1,37	+ 0,45	+ 0,79
Differenz:	1,82	0,34	

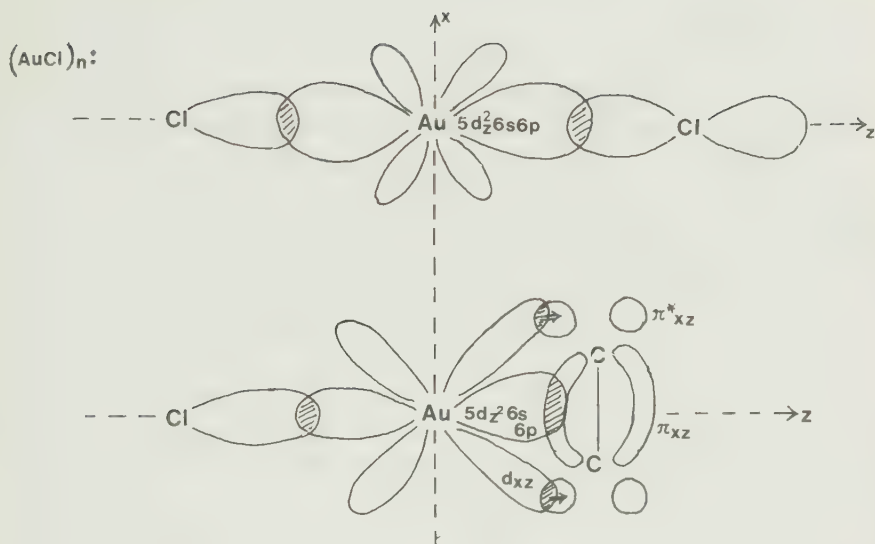
Diese Beobachtung einer erhöhten Elektronendichte am Kernort im Gold-Olefin-Komplex kann in ähnlicher Weise wie beim DMA·AuCl-Komplex erklärt werden^{27,29}. Beim linearen Gold(II)-Chlorid ist ein besetztes $3p$ -Orbital des Cl^- in Wechselwirkung mit einem leeren Hybridorbital $5d_{z^2}6s$ $6p$ beim Gold⁹⁹ und beeinflusst direkt die Elektronendichte am Au-Kern durch Erhöhung der s -Elektronendichte über dieses Hybrid (direkter Einfluß s. S. 33). Es ist keine Rückbindung des Au zum Cl möglich, da die dafür in Frage kommenden leeren Cl^- d -Orbitale energetisch zu hoch liegen.

Bei Ersatz des Cl^- durch ein Olefin (oder Acetylen) wird zunächst durch Wechselwirkung des bindenden Orbitals des Liganden (π_{xz}) mit dem gleichen Hybrid $5d_{z^2}6s$ $6p$ die Elektronendichte am Au-Kern erhöht (direkter Einfluß s. S. 33).

Es tritt aber noch eine zusätzliche Erhöhung der Elektronendichte durch den auf S. 33 genannten indirekten Einfluß ein:

Besetzte d -Orbitale des Au(II) (z.B. d_{xz}) treten mit den antibindenden Orbitalen der Doppelbindung (π^*_{xz}) in Wechselwirkung (back donation). Dadurch sinkt die abschirmende Wirkung, welche diese d -Orbitale auf äußere s -Elektronen besitzen. Das Ergebnis ist eine weitere Erhöhung der Elektronendichte am Kernort und damit die Zunahme der Isomerieverschiebung.

Über Mössbauer-Spektren der Mischkomplexe, für die die gleichen Überlegungen gelten, wird auf S. 45 berichtet.



D. Zur Struktur des Au(I)-Komplexes

Die durch NMR-Befunde ermöglichten Aussagen über den Komplex-Liganden und die auf Grund der Mössbauer-Spektren gefundenen Angaben über das Komplexmetall lassen sich zu einer Gesamtbetrachtung der Struktur des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplexes zusammenfassen:

Es besteht in Lösung zunächst ein Gleichgewichtszustand, in dem das freie COT mit dem komplexierten in einem raschen Austausch steht.

Für die "Rückreaktion" der Dissoziation, der Vereinigung des freien COT mit dem AuCl, steht eine Reihe von Möglichkeiten offen, wenn man davon ausgeht, daß das freie COT Zeit hat, eine Valenzisomerisierung und Ringinversion (s. S.23) einzugehen, und die Komplexbindung des AuCl an eine der vier gleichwertigen Doppelbindungen nur nach statistischen Gesetzen erfolgt: (s. Abb. 12)

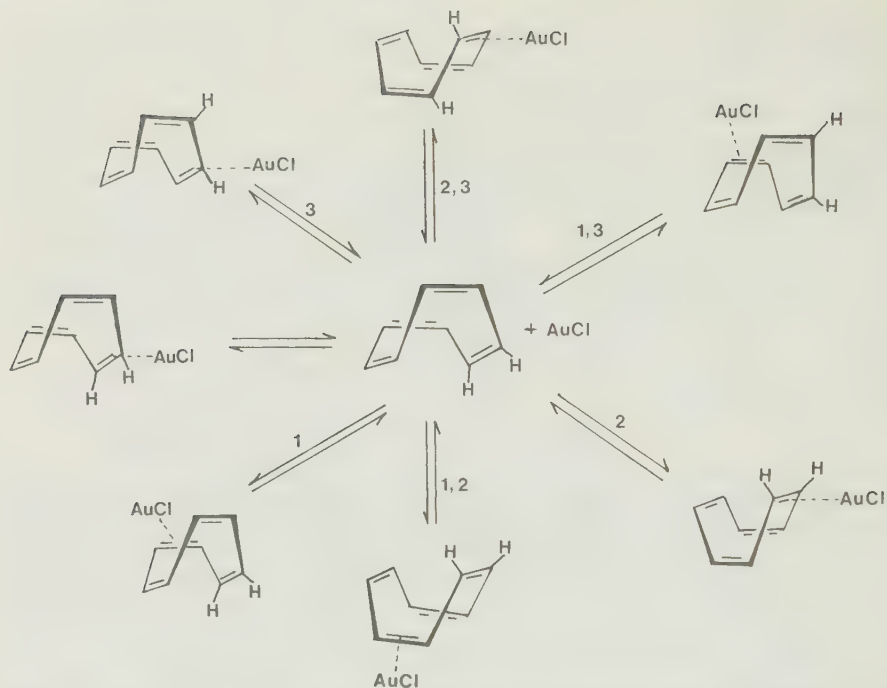


Abb. 12: Schema der über das Dissoziationsgleichgewicht $\text{COT} \cdot \text{AuCl} \rightleftharpoons \text{COT} + \text{AuCl}$ möglicher Isomerisierungsreaktionen (1 = Wechsel der komplexierten Bindung; 2 = Ringinversion; 3 = Valenzisomerisierung)

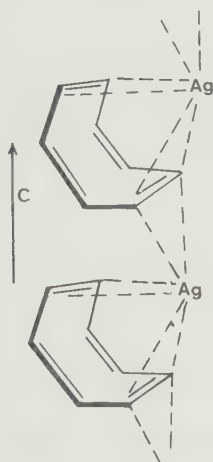
Für das NMR-Spektrum liefert, genau wie der unkomplexierte Ligand, die komplexierte Form des COT einen Mittelwert aus allen Valenzisomerisierungen und Ringinversionen - mit dem Unterschied, daß das AuCl im zeitlichen Mittel an alle vier Doppelbindungen gebunden ist. Alle diese Gleichgewichte mit der dissoziierten Form (in der das COT frei vorliegt) müssen dabei genügend "schnell" sein, da die Kernresonanz zwischen freiem COT und der komplexierten Form nicht unterscheidet. Sie müssen aber außerdem genügend "langsam" sein, um dem COT in der dissoziierten "freien" Form noch Zeit zu geben, Valenztautomerisierung und Ringinversion einzugehen. Das heißt mit anderen Worten, Valenzisomerisierung und Ringinversion müssen schneller sein als die Dissoziationsgleichgewichte, welche aber noch schnell genug sein müssen, um im NMR nur ein Signal zu geben. (Die experimentellen kinetischen und thermodynamischen Daten der Valenztautomerisierung und der Ringinversion des COT wurden aus S. 22f. erwähnt.)

Es war bei NMR-Messungen nicht möglich, die Dissoziation "einzufrieren".

Im Gegensatz zur Dissoziation bestehen keine experimentellen Hinweise für das Vor-

handensein eines zusätzlichen Gleichgewichts (z.B. eine 1.2-Verschiebung des AuCl im Komplex unter gleichzeitiger Umlagerung des Doppelbindungssystems des Liganden - ohne die Zwischenstufe einer Dissoziation - wie beim $\text{COT} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$, S. 28f. beschrieben). Für die Lösungen der Komplexe des COT mit AgNO_3 und vielen anderen Übergangsmetallen wurde im NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Einzelsignal gefunden^{75,77} - jedoch in keinem Falle eine plausible Erklärung dafür angegeben. Möglicherweise handelt es sich dabei um ähnliche Gleichgewichtsreaktionen wie bei dem $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ Komplex.

Über die Struktur im festen Zustand liegen, außer dem Mössbauerspektrum, keine Messungen vor. Der oben erwähnte AgNO_3 -Komplex des COT, für den die exakte Kristallstruktur von MATHEWS und LIPSCOMB röntgenographisch bestimmt wurde¹⁰⁰, könnte als d^{10} -Metall-Komplex aus der gleichen Gruppe ähnlich aufgebaut sein.



Jedes COT-Molekül ist hierbei an ein Ag^+ -Ion gebunden und die $\text{COT} \cdot \text{Ag}^+$ -Einheiten sind in Ketten entlang der c-Achse aneinandergereiht (s. Abb.).

E. Die Eigenschaften des Komplexes

1. Die Messung der Stabilitätskonstanten

Die Neigung des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ zur Dissoziation kann durch die Stabilitätskonstante K_S ausgedrückt werden. Man mißt sie durch die Beobachtung der sich ergebenden "Mischsignale" im NMR-Spektrum bei Zugabe von freiem COT zur Komplexlösung (s. S. 26). Es wird dabei gegen einen beliebigen Standard (z.B. CH_2Cl_2) gemessen.

Folgende Gleichungen wurden von NAKANO und HIGUCHI⁷⁹ für Charge-Transfer-Komplexe abgeleitet. Sie können aber ohne weiteres auf dissoziierte Metall- π -Komplexe übertragen werden^{27,29}. Die Rolle des Charge-Transfer-Komplexes übernimmt dann das $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$,

bei dem der Ligand COT als "Donor" und der AuCl-Rest als "Acceptor" fungieren. Ferner kann dabei auch die chemische Verschiebung des (fiktiven) undissoziierten Komplexes τ COT·AuCl berechnet werden.

Für die Reaktion: $\text{COT} + \text{AuCl} \xrightleftharpoons{K_S} \text{COT} \cdot \text{AuCl}$

gilt:
$$K_S = \frac{[\text{COT} \cdot \text{AuCl}]}{[\text{COT}] \cdot [\text{AuCl}]} \left[\frac{1}{\text{mol}} \right]$$

Folgende Tabelle und Abb. 17 S. 72 geben über das Ergebnis der Messung Auskunft:

Tabelle 7: NMR-Signale (τ -Werte) (in SO₂) von COT, COT·AuCl und die Lage des fiktiven undissoziierten Komplexsignals, sowie die Stabilitätskonstante K_S. Zu Vergleichszwecken die entsprechenden Werte einiger Au(I)-Alkin-komplexe^{27,29} bzw. die Stabilitätskonstanten einiger AgNO₃-Olefinkomplexe^{102,103}.

Verbindung	"Freier" Ligand (τ)	Komplex		K _S l/mol	Temp. °C	LM
		τ beob.	τ ber. aus δ_{AD}			
COT·AuCl	4,19	3,95	3,90	9,1	-41,5	SO ₂
2-Butin·AuCl	8,32	7,76	7,66	6,3	-40	CH ₂ Cl ₂
3-Hexin·AuCl	7,85(-CH ₂ -) 8,89(-CH ₃)	7,34 (-CH ₂ -)	7,17 (-CH ₂ -)	5,9	-40	CH ₂ Cl ₂
trans-2-Buten· AgNO ₃	-	-	-	29	25	CCl ₄
cis-2-Buten· AgNO ₃	-	-	-	72	25	CCl ₄
1-Hexen·AgNO ₃	-	-	-	860	25	CCl ₄

Der gefundene Wert für K_S ist erwartungsgemäß klein. Er liegt in der Größenordnung der von HÜTTEL und FORKL für die Acetylen·AuCl-Komplexe gefundenen Werte^{27,29}.

2. Thermische Zersetzung

Oberhalb von -20°C zersetzt sich COT·AuCl rasch. Dabei erfolgt stets Goldausscheidung und teilweise Chlorierung des Liganden. Das gleiche wird bei den meisten Olefin- und Acetylenkomplexen^{27,29} des Goldes beobachtet. Ferner sei noch erwähnt, daß bei allen Zersetzungsreaktionen von AuCl- π -Komplexen HCl frei wird.

Die Zersetzungsreaktionen wurden in CDCl₃ und CD₃CN bei Raumtemperatur durchgeführt; in anderen Versuchen ließ man die Substanz ohne Lösungsmittel auf Raumtemperatur sich erwärmen und die entstandenen Zersetzungsprodukte wurden für weitere Untersuchung in CDCl₃ bzw. CD₃CN aufgenommen. Dabei wurde kein Unterschied bezüglich der

erhaltenen Produkte festgestellt. Die Untersuchung der Zersetzungsreaktion erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Es ergaben sich, je nach Reaktionsdauer, neben dem ausgefallenen Gold folgende Produkte:

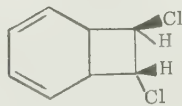
1. Als Hauptprodukt entsteht, unabhängig von der Reaktionsdauer, freies COT (85-90%).
2. Bei kurzen Zersetzungszeiten (1/2 bis 1 Std., unvollständige Zersetzung!) kann man ein wenig cis-1.2.Dichlorcyclooctatrien (43) erkennen, neben etwas mehr trans-Produkt (44). Läßt man jedoch zwei Tage reagieren, dann ist nur noch das trans-Dichlor-bicyclo-derivat (45) zu erkennen.



43



44



45

Insgesamt machen bei vollständiger Zersetzung die Chlorierungsprodukte nach zwei Tagen 6-7% der Zersetzungsprodukte aus (aus dem Integralverhältnis im NMR ermittelt, 8 Protonen pro Substanz vorausgesetzt).

3. Nach zwei Tagen sind daneben ca. 5% einer unbekannten Substanz zu erkennen, die ein Multiplett im Phenylprotonenbereich aufweist (ca. τ 2,5-2,7).

Als Ursache für die Unbeständigkeit des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ wird, neben der oxidierenden Wirkung des AuCl , hauptsächlich das Abdissoziieren des Liganden angesehen - eine Tatsache, die völlig im Einklang mit dem vorhin beschriebenen Gleichgewicht $\text{COT} \cdot \text{AuCl} \rightleftharpoons \text{COT} + \text{AuCl}$ steht, das bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungstemperatur beobachtet wurde.

Auch bei den früher beschriebenen unbeständigen Au(II) -Olefin-Komplexen²¹⁻²⁴ wurde, ebenso wie bei den Gold(II)-Acetylenkomplexen²⁷⁻²⁹, stets metallisches Gold neben Chlorierungsprodukten der Olefine bzw. Alkine bei der Zersetzungsreaktion gefunden.

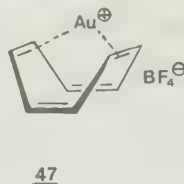
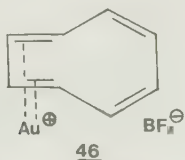
F. Einige Reaktionen des Au(II) -Komplexes

1. Reaktion mit Pyridin

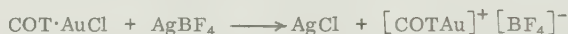
Durch Zugabe von Pyridin zu einer Komplexlösung (z.B. in CH_2Cl_2) erfolgt erwartungsgemäß ein rascher und quantitativer Austausch des Liganden, wie man anhand des NMR-Spektrums aus dem Intensitätsverhältnis des Komplexes und des daraus entstandenen freien COT ersehen kann. Der stabile Komplex $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}$ ist schon lange beschrieben¹⁰³ und wurde bisher stets benutzt, um $\text{Au(II)}-\pi$ -Komplexe auf bequeme Weise unter Rückbildung des Liganden zu zerlegen^{24, 26, 29} (IR-Spektrum s. Abb. 18, S. 75).

2. Reaktion mit AgBF_4

Da Au(I) in seinen π -Komplexen in den meisten Fällen die Koordinationszahl 2 besitzt, wurde versucht, das Cl^- im $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ durch ein anderes Gegenion zu ersetzen. Dadurch sollte ermöglicht werden, daß sich das COT mit zwei Doppelbindungen an der Komplexbildung des Au^+ beteiligt (s. Strukturen 46 und 47), was im Hinblick auf den später besprochenen $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex (s. S. 50) von Bedeutung wäre.



Bei -50°C wurde eine Lösung von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ in fl. SO_2 mit einer AgBF_4 -Lösung umgesetzt, wobei jedoch die erwartete Reaktion



nicht eintrat. Das NMR-Spektrum der klaren Lösung zeigte lediglich ein Signal bei $\tau 3,61$.

Setzt man AgBF_4 mit COT unter den gleichen Bedingungen um, so erhält man ebenfalls einen Einzelpeak im NMR-Spektrum bei $\tau 3,65$.

Diese Beobachtungen werden durch die folgenden Umsetzungen erklärt:

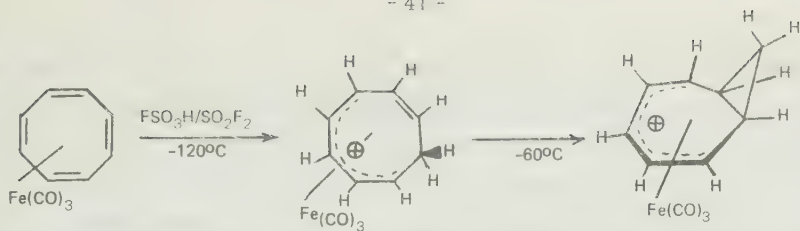


Der AgBF_4 -Komplex des COT scheint also stabiler zu sein, als der AuCl -Komplex.

Darauf deutet auch hin, daß das NMR-Signal bei niedrigerem Feld erscheint als das von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$.

3. Reaktion mit Fluorsulfonsäure

Es wurde in letzter Zeit mehrfach über Metall-(Carbonyl)-Komplexe von Carboniumionen berichtet¹⁰⁴. Untersuchungen über Metall-Komplexe des protonierten COT führten zu neuen Strukturvorschlägen für den kationischen Liganden¹⁰⁵. In jüngster Zeit wurde bei der Umsetzung von $\text{COT} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ mit FSO_3H bei sehr tiefen Temperaturen folgende Reaktionsfolge im NMR-Spektrum nachgewiesen¹⁰⁶:



Es sollte nun festgestellt werden, ob auch beim COT·AuCl nach der Protonierung die Komplexbindung des Metalls erhalten bleibt, oder ob sich sofort das Homotropylumkation bildet, das ja normalerweise entsteht, wenn man freies COT mit starken Säuren umsetzt¹⁰⁷.

Versetzt man eine Komplexlösung in fl. SO₂ bei -70°C mit FSO₃H, die kurz vorher frisch destilliert wurde, so tritt in der gelben Lösung eine Orangefärbung auf. Das NMR-Spektrum ergibt ein Multipllett bei τ 3,52 rel. zu int. CH₂Cl₂ (τ 4,60).

Erwärmt man zunächst auf ca. -10°C, so zeigt das NMR-Spektrum der Lösung nach Abkühlen auf -70°C ein einfaches Muster von drei scharfen Signalen mit den Verschiebungen τ 3,21, 3,57 und 3,90 (i-CH₂Cl₂, τ 4,60, s. Abb. 13).

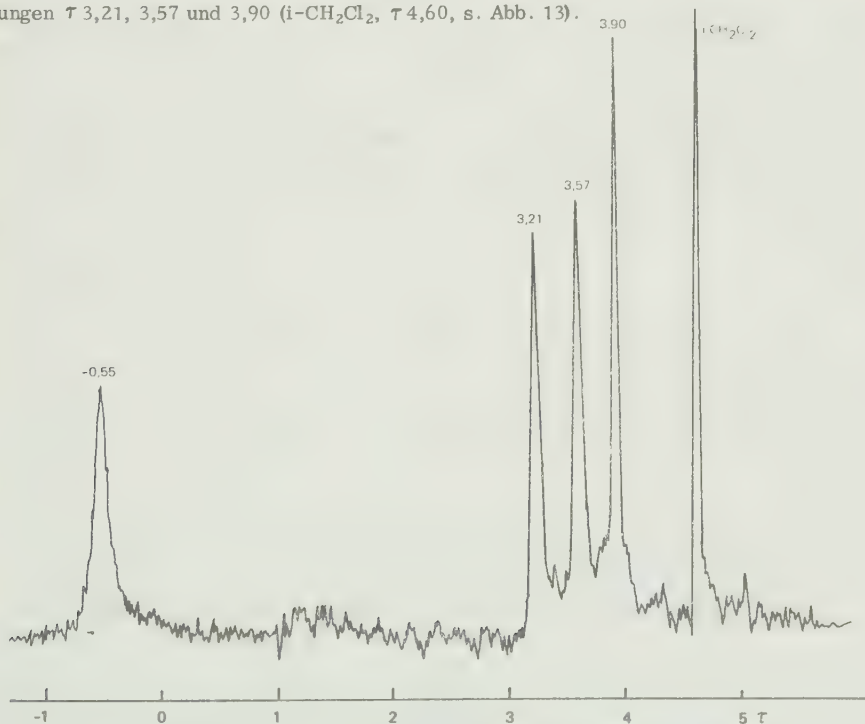


Abb. 13: NMR-Spektrum von COT·AuCl und FSO₃H in SO₂fl. bei -70°C (i-CH₂Cl₂ bei τ 4,60).

Die beiden Signale bei tieferem Feld haben bei verschiedenen Ansätzen stets die gleiche Intensität, während das Signal bei höherem Feld meist etwas größer ist. Ferner ist auch das Signal der Fluorsulfonsäure zwischen $\tau 0$ und -1 zu sehen.

Folgende Beobachtungen müssen noch erwähnt werden:

1. Erhöht man die Temperatur wieder auf -35 bis -20°C , so ist im NMR-Spektrum nur noch ein einziger peak bei $\tau 3,50$ zu sehen, der durch Koaleszenz der drei ursprünglichen Signale entstanden ist. Beim Abkühlen auf -70°C ergibt sich wieder das alte Spektrenmuster.
2. Bei Zugabe einer solchen Menge Pyridin, die die Fluorsulfonsäure gerade neutralisiert (Verschwinden des H^+ -Signals bei $\tau 0$ bis -1) kann man in der NMR-Aufnahme bei -70°C ein einzelnes Signal bei $\tau 3,80$ sehen, das aus den drei ursprünglichen Resonanzen entstanden ist, und das dem Signal bei höchstem Feld entspricht.
3. Gibt man überschüssiges Pyridin zu, so wird COT bei $\tau 4,23$ frei, das im NMR wiederum die gleiche Intensität hat wie die drei ursprünglichen Signale zusammen.
4. Setzt man schließlich $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ mit FSO_3H und SbCl_5 bei -60°C in $\text{SO}_2\text{fl. um}$, so erhält man das NMR-Spektrum des Homotropyliumkations. Es fällt dabei Gold aus.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Fluorsulfonsäure im $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ offensichtlich den Liganden nicht angreift, außer bei Zugabe von SbCl_5 . Vielmehr deuten die NMR-Spektren darauf hin, daß das Gold im Komplex angegriffen wird, und daß sich das folgende temperaturabhängige Gleichgewicht durch die Säurezugabe einstellt:



Es verdrängt danach die stärkere Fluorsulfonsäure die schwächere HCl aus ihrem "Salz".

Dem wannenförmigen Au^+ -COT Komplex (48) könnten im NMR bei tiefen Temperaturen bei einem "langsamen" Gleichgewicht die beiden Signale bei tieferem Feld zugeordnet werden, während das Signal bei hohem Feld dem $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ aus dem Gleichgewicht zükäme.

Fluorsulfonsäure und HCl geben ein Mischsignal bei $\tau 0$ bis -1 .

Erwärmt man auf höhere Temperatur, so tritt bei ca. -35°C eine Koaleszenz der Signale ein, d.h. das Gleichgewicht wird so "schnell", daß im NMR-Spektrum nur noch ein

Mittelsignal gesehen wird. Dieser Vorgang ist reversibel.

Durch Pyridinzugabe wird zunächst FSO_3H aus dem Gleichgewicht genommen, so daß in neutraler Lösung schließlich nur das Signal von $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ zu sehen ist, das in diesem Lösungsmittelgemisch ca. 0,2 τ tiefer absorbiert als in $\text{SO}_2\text{fl.}$ oder CDCl_3 . Zugabe von überschüssigem Pyridin verdrängt schließlich den Liganden, wie es auch bei reinen $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ -Lösungen in $\text{SO}_2\text{fl.}$ der Fall ist (s. S. 39).

Wie schon auf S. 40 berichtet, konnte bei der Reaktion des $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ mit AgBF_4 die Bildung eines wannenförmigen Komplexes 47 nicht beobachtet werden. Vermutlich sind bis jetzt die richtigen Bedingungen noch nicht gefunden, denn immerhin wurde in neuester Zeit über einen ionischen Komplex $\text{P}_2\text{Au}^+\text{BF}_4^-$ berichtet¹⁰⁸ (P = Triphenylphosphin).

G. Die Darstellung des Au(I)/Au(III)-Mischkomplexes ($\text{COT}\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$)

1. Aus AuCl_3 und COT

a) In Schwefeldioxid

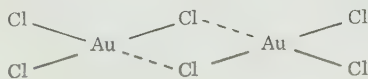
Ein gutes Reaktionsmedium für die Umsetzung des COT mit AuCl_3 ist $\text{SO}_2\text{fl.}$ (s.S. 24).

Die Umsetzung äquivalenter Mengen AuCl_3 und COT bei einer Reaktionstemperatur von -40°C in möglichst geringer Menge Lösungsmittel ist schon nach ca. 4 Stdn. beendet. Das $\text{COT}\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ ist in SO_2 sehr schwer löslich und hat eine intensiv gelbe Farbe. Das in etwa 80% Ausbeute entstehende Produkt muß noch einer Reinigung unterzogen werden.

b) In anderen Lösungsmitteln

Es wurden außerdem direkte Umsetzungen des AuCl_3 mit COT in drei weiteren Lösungsmitteln vorgenommen.

In CH_2Cl_2 tritt selbst nach 24 Stunden keine vollständige Umsetzung ein. Möglicherweise solvatisiert es die Au_2Cl_6 -Einheiten, in welchen sich das AuCl_3 befindet (s. Abb.)¹¹³ nicht genügend gut.



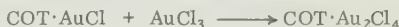
Damit das dimere AuCl_3 das Olefin angreift, muß es nämlich zunächst in die aktive monomere Form gebracht werden.

Bei der Umsetzung in Kohlenstoffdisulfid bei -40 bis -30°C zeigte sich keinerlei Umsetzung, obwohl AuCl_3 in CS_2 geringfügig löslich ist.

In Diäthyläther reagiert AuCl_3 unter den gleichen Bedingungen noch langsamer als in CH_2Cl_2 .

2. Aus COT·AuCl und AuCl₃

Ein analysenreines Produkt erhält man auf Anhieb, wenn man COT·AuCl mit einer äquivalenten Menge an AuCl₃ in SO₂ bei -40°C umsetzt:



Diese Darstellungsmethode eines Gold-Mischkomplexes auf "indirektem" Wege wurde schon von FORKL am Dimethylacetylen·AuCl mit Erfolg angewendet²⁷.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

In CH₂Cl₂ verläuft die Reaktion analog, jedoch ist hier die Reaktionsdauer beträchtlich. Daher ist eine Umsetzung in SO₂ vorzuziehen.

3. Aus (DMA)₂·Au₂Cl₄ und COT

Auch bei dieser Ligandenaustauschreaktion erhält man sofort ein relativ reines Produkt. Das geeignete Lösungsmittel ist auch hier fl.SO₂.



Der Mischkomplex (DMA)₂·Au₂Cl₄ ist sehr leicht und in guter Ausbeute aus DMA und AuCl₃ zugänglich^{27,29}. Das flüchtige DMA wird bei der Durchführung der Austauschreaktion durch Evakuieren aus dem Gleichgewicht mindestens teilweise entfernt.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ (bezogen auf eingesetztes (DMA)₂·Au₂Cl₄).

H. Die spektralen Eigenschaften des Mischkomplexes

1. NMR-Tiefstemperaturmessungen

Da COT·Au₂Cl₄ bei tiefen Temperaturen (unterhalb seiner Zersetzungstemperatur) in allen untersuchten Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, konnten NMR-Spektren nur mit erheblicher Mühe aufgenommen werden. Die Schwerlöslichkeit der Gold-Olefin-Mischkomplexe wurde auch von REINHEIMER beobachtet²⁴.

Das COT·Au₂Cl₄ besitzt ein Einzelsignal, das nur bei wenig höherem Feld erscheint als das des COT·AuCl. Nachfolgende Tabelle 8 gibt über die jeweilige chem. Verschiebung in denjenigen Lösungsmitteln Auskunft, in denen eine gerade noch ausreichende Löslichkeit für die Spektrenaufnahme vorhanden war.

Tabelle 8: Chem. Verschiebung in τ von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Daneben Vergleichswert für unkomplexiertes COT im betreffenden Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Komplex (τ)	COT (τ)	Meßtemp. [°C]
$\text{SO}_2\text{l.}$	4,08	4,20	-35
$\text{SO}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 1 : 1	4,13	4,22	-35
CD_3NO_2	4,15	4,19	-30

Die relativ beste Löslichkeit konnte in dem Gemisch SO_2 /Nitrobenzol 1 : 1 beobachtet werden.

Auch in diesen Lösungen kann, wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplex, durch Pyridinzugabe der Ligand freigesetzt werden, dessen NMR-Signal dann deutlich bei höherem Feld zu erkennen ist. Das dabei entstandene $\text{Pyr} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ wird auf S. 53 beschrieben.

Genau wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ muß es sich auch bei dem Mischkomplex um ein "schnelles" Dissoziationsgleichgewicht in Lösung handeln:



Dies geht auch hier aus der Beobachtung hervor, daß Zugabe von COT zu einer Lösung von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ das Signal in Richtung auf das freie COT hin verschiebt. Allerdings sind einer quantitativen Auswertung, z.B. der Messung der Stabilitätskonstanten, Grenzen gesetzt.

Aus dem gleichen Grund ist es auch unmöglich, die Temperaturabhängigkeit des Komplexsignals, wie sie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ beobachtet wurde (s. S. 27), zu erkennen.

Es war daher aussichtslos, den Komplex bei noch tieferen Temperaturen NMR-spektroskopisch zu untersuchen, um weitere dynamische Gleichgewichte aufzufinden. Die beim Mischkomplex etwas geringere Verschiebung nach tieferem Feld als beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ wurde schon von REINHEIMER beim Vergleich der NMR-Spektren von Cyclolefin $\cdot\text{AuCl}$ -Komplexen mit den analogen Mischkomplexen beobachtet²⁹.

2. Das Mössbauer-Spektrum

HÜTTEL und FORKL^{27,29} haben mit dem Mössbauerspektrum des Acetylen-Gold-Mischkomplexes $\text{DMA} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ eindeutig den Nachweis von Au(I) neben Au(III) im Komplexmolekül erbracht.

Schon früher wurde von HÜTTEL, TAUCHNER und FORKL²⁶ die Vermutung geäußert,

daß auch die Mischkomplexe $(\text{Olefin})_n\text{Au}_2\text{Cl}_4$ ($n = 1 - 3$) als $[(\text{Olefin})_n\text{Au}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ zu formulieren seien.

Die Aufnahme und Auswertung des Mössbauer-Spektrums von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ lieferte jedoch nicht mit Sicherheit den erhofften Beweis der ionischen Struktur $[(\text{Olefin})_n\text{Au}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ für die Olefin-Gold-Mischkomplexe* (zumindest nicht im Festzustand), worauf weiter unten näher eingegangen wird.

Was die Isomerieverschiebung IS und die Quadrupolaufspaltung QS der einzelnen Wertigkeitsstufen des Goldes betrifft, so gelten analog die auf S. 33 beschriebenen Beziehungen zwischen IS, QS und der Elektronendichte am Kern. Auch hier liegen die gefundenen Werte nahe den Geraden für Au(I) und Au(III) (vergl. Abb. 11, S. 32 und Abb. 2, S. 7). Tabelle 10 gibt darüber mit den jeweiligen Vergleichswerten Auskunft, während in Tabelle 9 die genauen Werte für IS und QS von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ nochmals zahlenmäßig angegeben sind.

Tabelle 9: ^{197}Au -Mössbauer-Spektren von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ($T = 4^\circ\text{K}$, rel. zu einer Au/Pt-Quelle - s. auch Abb. 11, S. 32)

Wertigkeitsstufe	IS mm/sec	QS mm/sec
Au(I)	$-0,78 \pm 0,04$	$+5,18 \pm 0,08$
Au(III)	$+0,69 \pm 0,03$	$+0,94 \pm 0,06$

Tabelle 10: Zunahme der Isomerieverschiebung IS (mm/sec) für Au(I) bei $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$.
Davor Vergleich: Hälfziger Ersatz der Cl-Atome im $(\text{AuCl})_n$ durch COT, DMA und völliger Ersatz durch 2 DMA (vergl. auch Tabelle 6, S. 34).

Substanz	$(\text{AuCl})_n$	$\text{COT} \cdot \text{AuCl}$	$\text{DMA} \cdot \text{AuCl}$	$(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$	$\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$
IS für Au(I) (mm/sec)	- 1,37	+ 0,45	+ 0,79	+ 1,46	- 0,78
Differenz gegen $(\text{AuCl})_n$		1,82	2,16	2,83	0,59

* Sämtliche anderen Olefin-Au(I)/Au(III)-Mischkomplexe, die, ebenso wie der vorliegende, von H.D. BARTUNIK vermessen wurden, gaben bei der Auswertung der Aufnahme durch Peaküberlagerungen kein eindeutiges Ergebnis.

Vergleicht man den von HÜTTEL und FORKL untersuchten²¹ analogen Austausch von Cl-Atomen durch Dimethylacetylen in der Reihe



so kann man im Mössbauerspektrum eine stetige Zunahme von IS bemerken (s. Tab. 10).

Die gleiche Zunahme ist auf S. 34 für den Übergang



beschrieben. Die erwartete weitere Zunahme von IS beim Au(I) durch völligen Austausch des Chlorids nach $[\text{COT} \cdot \text{Au}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ tritt aber nicht ein. IS sinkt im Gegenteil zu einem Wert ab, der nur wenig über dem IS-Wert für $(\text{AuCl})_n$ liegt. Der IS-Wert für Au(III) ist dagegen typisch für eine $[\text{AuCl}_4]^-$ -Gruppierung, aber auch für ein vierfach mit Chlor koordiniertes Gold(III), wie es im $(\text{AuCl}_3)_2$ vorliegt¹⁰⁹.

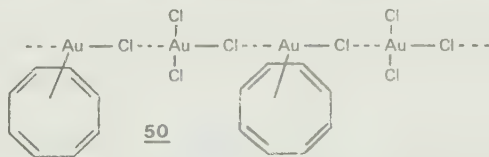
Diese scheinbar widersprüchliche Beobachtung erscheint jedoch in einem anderen Licht, wenn man überlegt, daß es sich bei dieser Untersuchungsmethode um die Feststellung der Struktur im Festzustand handelt.

Es ist also wahrscheinlich, daß im Festzustand nicht die Struktur 49



vorliegt, obwohl sie in Lösung die Ursache für die beobachtete Äquivalenz aller Protonensignale im NMR-Spektrum liefert (s. S. 50f.).

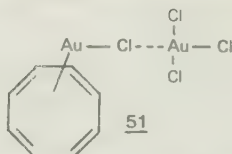
Vielmehr könnte folgende Struktur 50 im Kristall eine Erklärung für alle beobachteten Größen liefern:



Dabei liegt das Au(I) in einer Kette, ähnlich dem $(\text{AuCl})_n$ selbst vor und ist mit einem Molekül COT koordiniert, während Au(III) ähnlich $(\text{AuCl}_3)_2$ vierfach koordiniert ist, wie es auch im AuCl_4^- -Anion der Fall ist.

Aus dieser nichtionischen Kettenstruktur könnte man dann, bei der Auflösung des Komplexes ganz zwanglos über die Anwendung der von REINHEIMER²⁴ ursprünglich postulierten Molekülstruktur 15 auf das $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (51) zur oben beschriebenen ionischen

Struktur 49 gelangen^{*}. Sie liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in Lösung vor (s. S. 50).



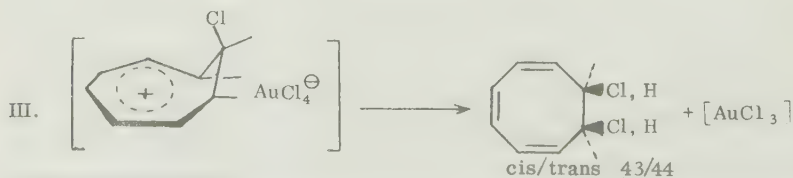
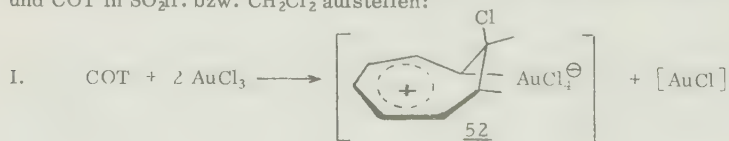
Es sei hier noch erwähnt, daß eine Erhöhung der Koordinationszahl von Au(II) über 2 hinaus, wie sie bei der hier postulierten nichtionischen Kettenstruktur 50 beschrieben ist, auch bei einer ionischen Betrachtungsweise von Olefin-Mischkomplexen der Formel $[(\text{Ole})_3\text{Au}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ vorliegt, und auch bei anderen Au(II)-Komplexen in neuester Zeit bekannt wurde¹⁰⁶.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Vorliegen von $[(\text{DMA})_2\text{Au}]^+ [\text{AuCl}_4]^-$ in ionischer Form im Festzustand, wie es von HÜTTEL und FORKL^{27,29} festgestellt wurde, nicht ohne weiteres allgemein auf die Olefin·Au₂Cl₄-Komplexe übertragen werden darf.

Leider gestatten störende Signalüberlagerungen bei den Mössbauer-Spektren anderer Olefin-Gold-Mischkomplexe keine weiteren Aussagen auf diesem Gebiet (s. Fußnote S.46). Möglicherweise ist der cyclische COT·Au₂Cl₄-Komplex eine Ausnahme, und die nicht-cyclischen Olefin-Mischkomplexe sind auch im Festzustand ähnlich dem (DMA)₂·Au₂Cl₄ ionisch aufgebaut.

J. Zum Mechanismus der direkten Mischkomplexbildung (aus AuCl₃ und COT)

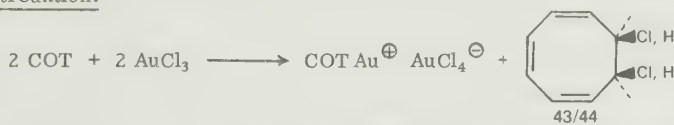
Folgendes Reaktionsschema läßt sich für die Umsetzung äquimolarer Mengen von AuCl₃ und COT in SO₂fl. bzw. CH₂Cl₂ aufstellen:



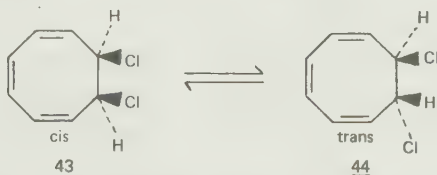
* Allerdings entfällt hier die von REINHEIMER vorgeschlagene zusätzliche Koordination weiterer Olefine am Au(III).



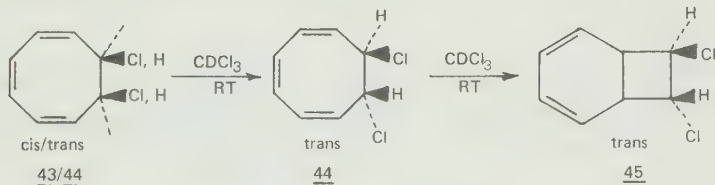
Gesamtreaktion:



Die Untersuchung dieser Reaktionsfolge wurde NMR-spektroskopisch durchgeführt. Bei der Umsetzung in SO_2 oder CH_2Cl_2 kann man aus der Mutterlauge bei tiefen Temperaturen ein Gemisch aus cis- und trans- Dichlor-cyclooctatrien (1.3.5.), (43, 44), im NMR identifizieren, das je nach Temperatur mehr oder weniger auf der Seite des trans-Produktes (44) liegt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Arbeiten von HUISGEN und GASTEIGER^{40,69}.



Wird das Gemisch vom Lösungsmittel befreit und in CDCl_3 bei Raumtemperatur aufgenommen, so sieht man im NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur noch das bicyclische Umwandlungsprodukt 45, das sich bei dieser Temperatur aus der monocyclischen Form gebildet hat.



Der Mechanismus dieser und anderer Umlagerungen des chlorierten COT wurde in neuerer Zeit von HUISGEN und seinen Mitarbeitern in allen Einzelheiten aufgeklärt^{40,41,68-71,110}. Daß dort die endo-Chlor-homotropylumstufe als Primärprodukt nachgewiesen worden ist⁴¹, erlaubt die Übertragung dieser Annahme auf unsere Reaktion.

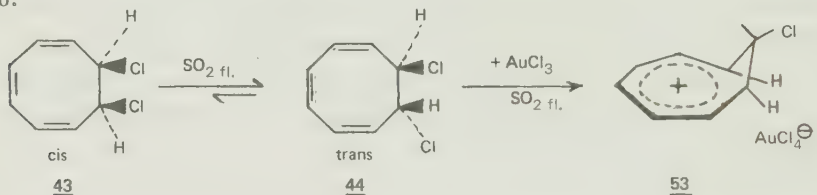
Schon bei der Reaktion mit HMDB (s. erster Teil dieser Arbeit) konnten wir eine analoge Reaktionsweise von SbCl_5 und AuCl_3 feststellen²⁶.

Im Falle des HMDB entstehen sowohl mit AuCl_3 , als auch mit SbCl_5 die stabilen Kationen (s. Teil I., Kap. B. und E.), während beim COT die Reaktion sich lediglich mit SbCl_5 auf

der Stufe des Cl^+ -Additionsproduktes, des Chlor-homotropyliumkations, abhngen läßt^{40,41,69-71}. Das AuCl_4^- scheint ein Cl^- leichter zur Verfügung stellen zu können, als SbCl_6^- .

Es muß hier noch erwähnt werden, daß bei der Reaktion von überschüssigem AuCl_3 mit COT in SO_2 bei tiefen Temperaturen das exo-Chlor-homotropyliumkation 53 im NMR zu sehen ist. Es bildet sich aus dem nach obigem Schema (S.48f.) entstandenen Dichlor-cyclooctatrien durch Cl^- -Abspaltung mittels überschüssigem AuCl_3 .

Also:

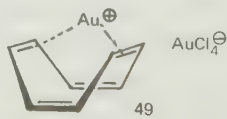


Die Cl^- -Abspaltung muß ausschließlich von der trans-Dichlor-Form 44 des zweifach chlorierten COT ausgehen, da im NMR kein endo-Chlor-homotropyliumion 52 zu beobachten ist, während bei der Abspaltung eines Cl^- aus cis-Dichlor-cyclooctatrien 43 in SO_2 mit SbCl_5 ein Gemisch aus endo- und exo-Chlor-homotropyliumkationen entsteht^{40,70}.

K. Zur Struktur des Mischkomplexes

Wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ lassen sich auch beim Mischkomplex $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ die Aussagen aus den NMR- und Mössbauerspektren zu einer Gesamtbetrachtung der Komplexstruktur vereinigen:

Da nur ein Signal im NMR-Spektrum der Lösung zu sehen ist, wird ein ähnliches Gleichgewicht wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ vorliegen. Unter Voraussetzung der üblichen Koordinationszahl 2 für Au(II) ergibt sich dann 49 als wahrscheinlichste Struktur:



Bei dieser 1.5.-Koordinat mit dem wannenförmigen COT ist dabei gleichzeitig die gefundene Dissoziation zu berücksichtigen (s. S. 45).



Auch hier muß das COT, genau wie es auf S. 36 beschrieben wurde, in der freien dissoziierten Form genügend Zeit haben, um Valenztautomerisierung und Ringinversion einzugehen. Die Voraussetzung ist nur, daß die beiden letztgenannten Reaktionen noch rascher sein müssen als obige Dissoziationsreaktion, welche aber noch genügend schnell verlaufen muß, um im NMR nur ein Signal zu ergeben.

Genau wie beim AuCl -Komplex kann man auch hier für die 1,5-Struktur ein Schema für dynamische Umwandlungen aufstellen, aus dem hervorgeht, daß im NMR nur der Mittelwert aus allen vorhandenen Valenzisomerisierungen und Ringinversionen aus unkomplexierten (dissoziierten) und komplexierten Formen des COT zu sehen ist (Abb. 14):

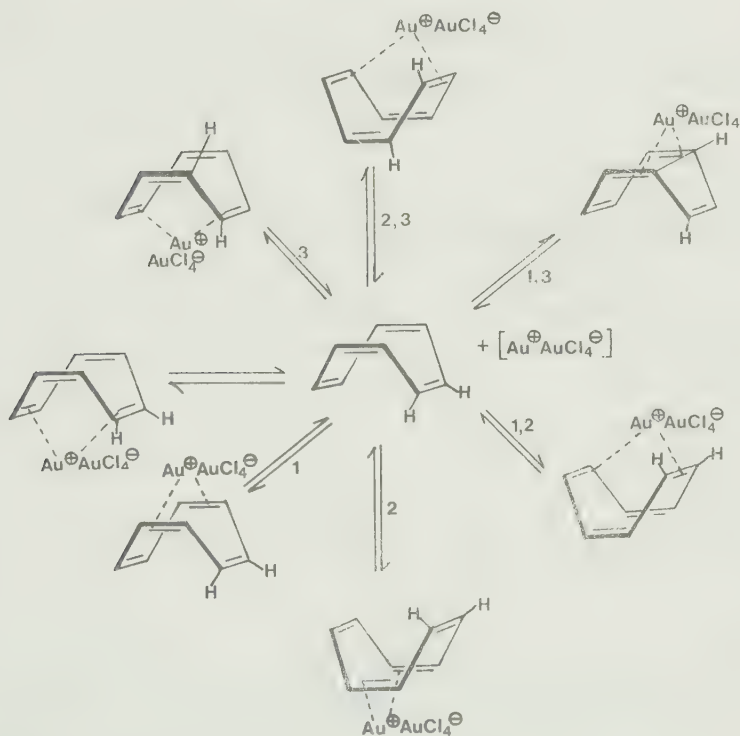
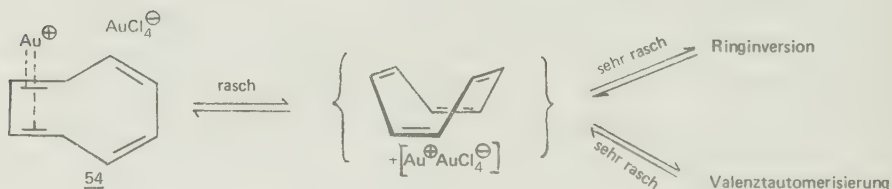


Abb. 14: Schema der über das Dissoziationsgleichgewicht $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4 \rightleftharpoons \text{COT} + \text{Au}_2\text{Cl}_4$ möglichen Isomerisierungsreaktionen (1 = Wechsel der komplexierten Bindung, 2 = Ringinversion, 3 = Valenzisomerisierung).

Auch für eine 1.3-Verknüpfung des Au^+ im Komplex (54) ließe sich ein ähnliches Dissoziationsgleichgewichtsschema aufstellen, das die im NMR-Spektrum beobachtete Äquivalenz aller Ringprotonen erklärt - vorausgesetzt, daß auch hier die Valenztautomerisierung und Ringinversion des dissoziierten COT schneller verlaufen als die Dissoziation selbst:



Die 1.3-Verknüpfung der Formel 54 scheint aber weniger plausibel als die 1.5-Struktur 49, da bei letzterer eine bessere Linearität



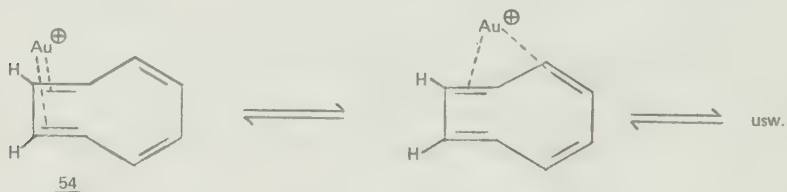
zu erreichen ist.

Die zusätzliche Möglichkeit eines fluktuierenden Gleichgewichtes, welches alle Protonen unabhängig von dem bisher geschilderten Mechanismus

Dissoziation + Valenztautomerisierung + Ringinversion

äquivalent werden ließe, wäre für einen 1.3-verknüpften Komplex ein rasches Gleichgewicht folgender Art, so wie es für den $\text{COT} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex beschrieben wurde.

(s. S.28f):



Der Unterschied zur vorhin besprochenen Dissoziation liegt hier hauptsächlich darin, daß bei dieser 1.3-Verschiebung des Au^+ nicht die Zwischenstufe eines dissoziierten COT durchlaufen wird. Die Untersuchung dieser Möglichkeit mußte wegen der Schwerlöslichkeit und der daraus resultierenden Unmöglichkeit, bis zur Einfriertemperatur vorzustoßen, unterbleiben.

L. Die Eigenschaften und Reaktionen des Mischkomplexes

1. Thermische Zersetzung

Für die Beständigkeit von $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ gilt das gleiche, was bereits für den AuCl -Komplex beschrieben wurde (s. S. 38 f.). Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte geschah wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ mittels NMR-Spektroskopie. Das Ergebnis ist nahezu identisch, d.h. es entsteht neben metallischem Gold freies COT als Hauptmenge (80-90%).

An sonstigen Zersetzungsprodukten wurde immer nur das trans-Dichlor-cyclooctatrien (44) festgestellt, nie das cis-Isomere, welches aber sicherlich als erstes entstanden sein muß.

Auch die unbekannte Substanz mit dem Multiplett im Phenylprotonenbereich (ca. 5% - s. S. 39) findet man hier in etwa gleicher Menge wieder.

Die Gründe für die Unbeständigkeit des $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ sind die gleichen, wie sie für das $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ angenommen werden (S. 39).

2. Umsetzung mit Pyridin

Wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ (S. 39) bewirkt die Zugabe von Pyridin den quantitativen Austausch des Liganden, was man auch hier NMR-spektroskopisch belegen kann.

Die Umsetzung erfolgt ebenfalls in einer Suspension des Komplexes innerhalb einiger Stunden quantitativ, wobei COT in Lösung bleibt und das entstandene gelbliche $\text{Pyr}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ abgetrennt und untersucht werden kann. Das stabile $\text{Pyr}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ist bekannt und die Reaktion wurde schon früher benutzt, um bei den Gold-Mischkomplexen bequem einen Ligandenaustausch zu bewirken^{26,29}.

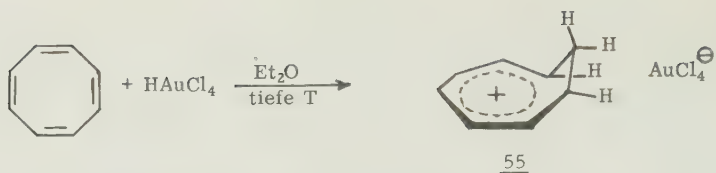
Wegen der Schwerlöslichkeit des Mischkomplexes konnten viele Reaktionen und Umsetzungen, die beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ möglich waren, wie die Messung der Stabilitätskonstanten (S. 37), Reaktion mit AgBF_4 (S. 40) und mit FSO_3H (S. 40) nicht durchgeführt werden.

M. Versuch der Darstellung von Homotropylium-tetrachloraurat aus COT und HAuCl_4

Im ersten Teil (s. S. 11) wurde über die Umsetzung von HMDB mit HAuCl_4 in Äther berichtet²⁶.

Bei tiefen Temperaturen bildete sich dort durch Angriff des Protons das stabilisierte Carboniumion 8 mit AuCl_4^- als Gegenion.

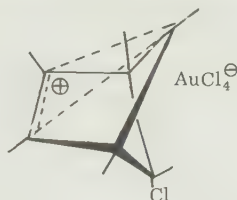
Analog zu dieser Reaktion wurde untersucht, ob COT das Homotropylium-tetrachloraurat 55 bilden würde, dessen bekanntes NMR-Spektrum¹⁰⁷ als Nachweis dienen sollte.



Bei der Reaktion in Diäthyläther konnte aber selbst bei kurzzeitigem Erwärmen der Reaktionslösung auf -20°C nur das Ätherat der Tetrachlorogoldsäure zurückgewonnen werden. Es war also keine Umsetzung eingetreten. Ebenso negativ verlief der Versuch in Methylenchlorid.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei der Reaktion von Hexamethyl-Dewarbenzol (HMDB) mit Gold(III)-chlorid bei tiefer Temperatur bildet sich exo-(CH₃)-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat als kristallisierbare, bis etwa -20°C haltbare Substanz.



2. Ferner bildet sich der Gold(I)-chlorid-Komplex des HMDB, den man auch durch direkte Umsetzung von AuCl mit HMDB erhält.

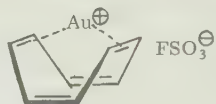


3. Mit Tetrachlorogoldsäure entsteht aus HMDB, unter den gleichen Bedingungen wie bei 1., kristallines 1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-bicyclo[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat, als (CH₃) endo/exo-Gemisch, welches ebenso bis etwa -20°C beständig ist.
4. Durch Reduktion des unter 1. beschriebenen bicyclischen Salzes mit LiAlH₄ bei tiefen Temperaturen wurde der tricyclische Kohlenwasserstoff exo-(CH₃)-1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan isoliert.



5. Auch mit SbCl₅ bildet HMDB bei tiefer Temperatur das unter 1. genannte bicyclische Salz (mit SbCl₆⁻ als Anion).
6. Durch direkte Umsetzung von Cyclooctatetraen (COT) mit AuCl bei tiefer Temperatur bildet sich der kristalline COT·AuCl-π-Komplex, welcher bis etwa -20°C haltbar ist.
7. Aus verschiedenen NMR-Tieftemperaturversuchen und der Aufnahme des Mössbauer-Spektrums wurde für COT·AuCl ein Strukturvorschlag abgeleitet, der auf einem dynamischen Gleichgewicht beruht.

8. Mit Fluorsulfonsäure reagiert $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ bei tiefer Temperatur zu einem wannen-förmigen Komplex



worin das Au(I) zwei Doppelbindungen beansprucht, und der im Gleichgewicht mit $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ steht.

9. Umsetzung von Gold(III)-chlorid mit COT bei tiefer Temperatur liefert den kristallinen $\text{Au(I)}/\text{Au(III)}$ -Mischkomplex $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$, welcher auch durch Umsetzung von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ mit AuCl_3 und von $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ mit COT erhalten wird, und der bis etwa -20°C haltbar ist.
10. Die Auswertung von NMR-Tiefentemperaturmessungen und des Mössbauer-Spektrums führt zu einem Mechanismus der direkten Mischkomplexbildung (aus AuCl_3 und COT) und zu einem Strukturvorschlag, der ebenso wie beim $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ auf einem dynamischen Gleichgewicht beruht.
11. Die Umsetzung des COT mit Tetrachlorogoldsäure ergibt nicht das erwartete Homotropylium-tetrachloroaurat. Während also HMDB dem "Sinne nach" mit AuCl_3 , HAuCl_4 , SbCl_5 und "magic acid" in gleicher Weise reagiert, d.h. jeweils unter Bildung eines stabilisierten Kations, trifft dies beim COT nicht zu. Die goldhaltigen Reaktionsteilnehmer (AuCl_3 und HAuCl_4) führen das COT nicht in ein stabiles Kation über, während der Angriff der beiden anderen elektrophilen Reaktanden zu Homotropylium-Derivaten führt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Vorbemerkungen

A. Physikalische Messungen

Verwendet wurde für NMR-Aufnahmen ein Kernresonanzspektrometer A-60 der Firma Varian für alle 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren.

Innerer Standard: TMS; CH_2Cl_2 (in SO_2 und CDCl_3 , τ 4,59 bei -40°C); $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (in SO_2 , τ 6,15 bei -40°C und in CDCl_3 , τ 6,21 bei -40°C).

Für die Tieftemperaturmessungen wurde die "Variable-Temperature-Control" Einheit der Firma Varian verwendet. Zur genauen Temperaturbestimmung dient die Differenz der chem. Verschiebungen beider Methanolbanden, welche eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt. Für Tieftemperaturaufnahmen unterhalb -70°C wurde das Varian-Gerät HA-60-II benutzt.

Die Mössbauerspektren wurden auf einem vom Arbeitskreis Prof. Mössbauer selbst konstruierten Gerät bei 4°K für Quelle und Absorber für den 77 keV/ γ -Übergang von ^{197}Au rel. zu einer Au/Pt-Quelle aufgenommen (fl. He-Kryostat).

Die Goldbestimmungen wurden gravimetrisch auf zwei verschiedenen Wegen vorgenommen, da die Wägung des Rückstandes der Verbrennungsanalysen manchmal durch Verspritzen unsichere Werte lieferten.

Eine rasche und genaue Methode an einer festen Goldverbindung ist folgende:

- a) Eine genau abgewogene Menge goldhaltiger Substanz, die mit CCl_4 befeuchtet ist, wird in einem Porzellantiegel mit einigen Tropfen reinstem Pyridin übergossen und zunächst vorsichtig (um Herausspritzen zu vermeiden) mit Sparflamme, danach 3-5 Min. mit voller Flamme erhitzt. Es bleibt metallisches Gold als Rückstand, das gravimetrisch bestimmt werden kann.
- b) In der Lösung einer Goldverbindung kann das Metall wie folgt bestimmt werden:
Die Lsg. wird abgedampft und mit wenig THF aufgenommen. Dann wird eine NaBH_4 Lsg. in wenig H_2O tropfenweise zugegeben (vorsichtig, da Schäumen eintreten kann). Das THF wird nach beendeter Reaktion abgedampft (Wasserbad). Dabei entweicht auch BH_3 . Danach wird der schwarze Goldniederschlag in einen Porzellantiegel abgesaugt und nach kurzem Glühen (ca. 800°C) gewogen.

Die Chloranalysen wurden ebenfalls selbst aus den Mutterlaugen des mit NaBH_4 reduzierten Goldniederschlags potentiometrisch durch Titration mit 0,1n AgNO_3 Lsg. durchgeführt (Potentiograph E 336 der Fa. Metrohm AG). Eichung mit reiner KCl -Lsg.

Auf die experimentellen Aspekte der Messung der Stabilitätskonstanten des $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ -Komplexes, über die auf S. 37 berichtet wurde, wird auf S. 70 genau eingegangen.

Die unkorrigierten Schmelz- oder Zersetzungspunkte sind in Kapillaren ermittelt worden.

B. Lösungsmittel

Schwefeldioxid, einer Stahlflasche entnommen, wurde durch konz. Schwefelsäure geleitet und für den Gebrauch in Schlenk-Rohre bei -70°C einkondensiert.

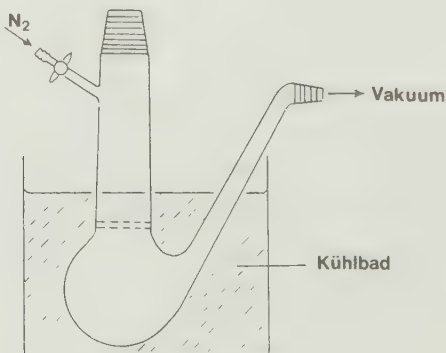
Zur Reinigung organischer Lösungsmittel benützte man die von WEISSBERGER¹¹¹ angeführten Verfahren.

C. Experimentelle Technik

Reaktionstemperaturen zwischen -10 und -78°C wurden durch Trockeneis/Äthanol-Mischungen in Dewar-Gefäßen erzeugt. Für tiefere Temperaturen wurde n-Pentan mit Trockeneis auf -78°C vorgekühlt und nach Bedarf reiner (sauerstofffreier!) flüssiger Stickstoff zugegeben.

Um Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff auszuschließen, arbeitete man in geschlossenen Schlenk-Apparaturen unter Reinststickstoff.

Die Glasfrittenfilter (s. Abb.) waren so konstruiert, daß während des Filtriervorgangs gekühlt werden konnte. Durch Anlegen von Vakuum konnten die Substanzen gekühlt auf der Fritte getrocknet werden.



Für Reaktionen im Kernresonanzröhrchen konnte die Mikroapparatur nach Dr. MAERKER und Dr. WERBER der Fa. Normag benutzt werden. Sie ermöglicht es, in den Röhrchen Umsetzungen unter Kühlung, Rühren (Titanstempel) und Stickstoffspülung durchzuführen.

Der Umgang mit manchen Goldverbindungen erfordert die Benützung von Glas- oder Porzellanspateln, da auf Metallgegenständen metallisches Gold abgeschieden wird. Beim COT•AuCl und vor allem beim COT-Mischkomplex können allerdings fabrikneue Nickelspatel kurze Zeit ohne Goldausscheidung benutzt werden.

D. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Herstellung von AuCl₃

Ca. 50g Feingold (999,9; Granulat oder dünnes Blech) werden in Königswasser gelöst. Nach dem Abfiltrieren evtl. ungelöster Teile wird das Filtrat im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und mit wenig HCl aufgenommen. Will man den Rotationsverdampfer schonen (Korrosion!), so kann das ursprüngliche Filtrat eingedampft, im Ölbad auf 170°C erhitzt und im Laufe eines Tages mehrere Male mit kleinen Portionen konz. HCl versetzt werden, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen.

Bei 140-160°C (Ölbad) wird nun in einem offenen 250-ccm-Rundkolben mit NS 29 im Chlorstrom mit einem Magnetrührer gerührt, bis alles Lösungsmittel entfernt ist (ca. 2 Tage). Dabei wird vom Goldchlorwasserstoffsäure-hydrat Kristallwasser und HCl abgespalten. Man könnte die Reaktionsdauer zwar durch höhere Temperatur verkürzen (bis ca. 190°C), doch ist dies nicht ratsam, weil sich durch lokale Überhitzung und Cl₂-Abspaltung sehr leicht AuCl bildet. Dies muß auch bei 140-160°C dadurch vermieden werden, daß man die sich bildenden rotvioletten AuCl₃-Kristalle ständig mit einem Glaspatel von der Gefäßwand abkratzt.

Das Reaktionsende kann man dadurch erkennen, daß sich ein kaltes Uhrglas über der Öffnung des Reaktionsgefäßes nicht mehr beschlägt.

Um das entstandene AuCl₃ auf einen Gehalt an Wasser oder HAuCl₄ zu prüfen, kann man einige Körner des Produktes in trockenem CH₂Cl₂ schütteln. Die überstehende Lösung wird bei Anwesenheit dieser Verunreinigungen rot bis rotorange, während sie bei trockenem AuCl₃ nur ganz blaß gelb ist²⁹.

Ferner kann man auf AuCl prüfen, indem man eine geringe Menge der Substanz in wenig Wasser auflöst. AuCl ist völlig unlöslich und bleibt, falls es gebildet wurde, als zitronen-

gelber Rückstand zurück, während sich AuCl_3 augenblicklich völlig auflöst. Gold(III)chlorid ist stark hygroskopisch und muß daher unter Stickstoff aufbewahrt werden.

Herstellung von AuCl

Trockenes AuCl_3 wird im offenen 250-ccm-Rundkolben mit NS 29 im HCl -Strom auf max. 160°C erhitzt und gerührt. Es bildet sich unter Cl_2 -Abspaltung das zitronengelbe AuCl .

Wird zu wenig gerührt, so kann sich infolge lokaler Überhitzung metallisches Gold durch Disproportionierung abscheiden⁷² ($3 \text{ AuCl} \rightarrow \text{AuCl}_3 + 2 \text{ Au}$). Sollte dies eintreten, so muß nicht wieder mit Königswasser gelöst und das AuCl als Ausgangssubstanz auf üblichem Wege neu hergestellt werden, sondern man kann bei ca. 140°C einen Cl_2 -Strom in das $\text{AuCl}/\text{AuCl}_3/\text{Au}$ -Gemisch einleiten, wobei das fein ausgefallene metallische Gold wieder zu AuCl_3 oxidiert wird.

Nach 1-2 Tagen ist die Reaktion beendet, wobei sehr darauf geachtet werden muß, daß der Zeitpunkt, an dem kein Chlor mehr abgespalten wird, nicht überschritten wird, da sich sonst wieder durch Disproportionierung metallisches Gold bildet.

Das nichtkristalline Produkt ist nunmehr zitronengelb und es ist kein violettes AuCl_3 mehr zu erkennen. Im Zweifelsfall liefert nur eine Goldanalyse völlige Klarheit über den Stand der Reaktion.

AuCl ist temperatur-, licht- und vor allem feuchtigkeitsempfindlich und soll stets unter Stickstoff gekühlt aufbewahrt werden.

Die verschiedenen Proben von Hexamethyl-Dewarbenzol (HMDB), welche uns dankenswerterweise von den Chemischen Werken HÜLS AG, Marl, zur Verfügung gestellt wurden, können, wie aus gaschromatographischen Analysen hervorging, ohne Reinigung eingesetzt werden.

Das käufliche Chlorcyclohexan (SCHUCHARDT) ist mit 4% Cyclohexen und Wasser verunreinigt. Die Destillation erfolgte über eine kurze Füllkörperkolonne (Glasringe), wobei das gewünschte Produkt nach Cyclohexen (Sdp. 84°C) und Wasser bei $132^\circ\text{C}/720$ Torr überdestillierte.

Tropiliden (SCHUCHARDT) wird in 95% Reinheit geliefert. Es wurde durch Destillation über eine Teflon-Drehbandkolonne (1 m) gaschromatographisch rein erhalten (Sdp. $118^\circ\text{C}/720$ Torr).

Tetramethyl-ammoniumchlorid (TMACl) wurde in der käuflichen Form (SCHUCHARDT)

eingesetzt. Da es sehr hygroskopisch ist, wurde es direkt vor der Reaktion in einer Trockenpistole bei 40°C über P_2O_5 6 Stdn. aufbewahrt.

Das im Handel erhältliche Lithiumaluminiumhydrid (SCHUCHARDT) wurde unverändert eingesetzt, nachdem es zuvor in einen stickstoffgefüllten Schlenk-Kolben als Vorratsgefäß umgefüllt wurde.

Antimonpentachlorid (BAYER) wurde im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluß in ein Schlenkrohr eindestilliert (Sdp. 66-67°C/15 Torr) und darin unter Stickstoff aufbewahrt.

Reinigung des COT

Das von der Fa. BASF gelieferte Cyclooctatetraen ist zur Vermeidung der Polymerisation mit 0,1% Hydrochinon versetzt. Es wurde zur Reinigung mittels einer Drehbandkolonne bei 10 Torr und 28°C destilliert (Badtemp. 67°C).

COT ist in gereinigtem Zustand unter Stickstoff bei -30°C mehrere Monate haltbar ohne zu polymerisieren.

Silber-tetrafluoroborat wurde nach¹¹² aus trockenem Ag_2O und Borfluoridätherat dargestellt und in einem Schlenk-Kolben unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Fluorsulfonsäure (SCHUCHARDT) wurde unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß in einer Apparatur ohne Schliffett unter Normaldruck destilliert. Farblose Fraktion bei 165-167°C. Die Substanz muß unter N_2 aufbewahrt und gehandhabt werden.

Dimethylacetylen (Chem. Werke HÜLS, Marl) und Diäthylacetylen (SCHUCHARDT) wurden unverändert in der käuflichen Form eingesetzt.

$DMA \cdot AuCl$, $Hexin \cdot AuCl$ und $DMA_2 \cdot Au_2Cl_4$ wurden nach HÜTTEL und FORKL^{27,29} mit den dort beschriebenen Ausbeuten dargestellt.

II. Reaktionen mit HMDB

A. Umsetzungen mit $AuCl_3$

1. Darstellung von $HMDB \cdot AuCl_5$ [exo(CH₃)-6-Chlor-1.2.3.4.5.6-hexamethyl-bicyclo-[2.1.1]hexenyl-tetrachloroaurat] (20)

1,80 g $AuCl_3$ (6.0 mmol) wurden bei -78°C in 20 ccm Methylenchlorid suspendiert. Innerhalb von 10 Min. ließ man unter Rühren 4,7 g HMDB (29 mmol) in 20 ccm Methylen-

chlorid zutropfen. Sobald sich alles AuCl_3 gelöst hatte (etwa 15 Min.), wurde auf einer Kühlfritte das gebildete Hexamethylbenzol abgetrennt (2,2 g farblose Kristalle, umkristallisiert aus Äthanol/Benzol 4 : 1).

Das orangegelbe Filtrat zeigt im NMR-Spektrum bei -40°C die Anwesenheit von HMDB, Hexamethylbenzol und der Substanzen 20 und 23 an. Zu ihm wurden 100 ccm auf -78°C vorgekühltes n-Pentan langsam und unter starkem Rühren zugefügt. Der zunächst etwas schmierige, gelbe Niederschlag wurde 45 Min. bei -78°C gerührt, wobei er in ein kristallines Pulver überging. Dieses saugte man auf einer Kühlfritte ab und reinigte es durch Waschen mit 20 ccm vorgekühltem Pentan. Man trocknete bei -45°C , je 30 Min. zunächst im Wasserstrahlvakuum und dann bei 0,02 Torr.

Ausbeute: 1,35 g (42%, bez. auf AuCl_3).

8,292 mg Subst., 8,100 mg CO_2 , 2,460 mg H_2O , 2,893 mg Asche;

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{Au}$ (5 36,5) Ber. C 26,86 H 3,39 Cl 33,04 Au 36,71

Gef. C 26,66 H 3,32 Cl 31,90 Au 37,00

Die Substanz zersetzt sich ab ca. -20°C unter Goldausscheidung.

2. Herstellung von Dicyclohexyl-gold(III)-chlorid (24) (vgl. ³³)

30 g Chlorcyclohexan (253 mmol) in 300 ccm absol. Äther wurden in eine Suspension von 6,6 g Magnesium-Spänen (260 mmol), welche zuvor im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet wurden, unter Stickstoffspülung, Rühren und Eiskühlung innerhalb von 20 Min. zugetropft. Trotz Zugabe von Jod-Kristallen läuft die Reaktion nur schwach an, so daß gegen Ende (ca. 1,5 Stdn.) noch auf 40°C erhitzt werden muß. Nach 2 Stdn. Reaktionsdauer wurde die über Glaswolle filtrierte Grignardlösung zu einer Suspension von 20 g AuCl_3 (66 mmol) in 400 ccm absol. Äther unter Rühren und N_2 -Spülung innerhalb 1 Std. zugegeben.

Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Min. gerührt, wobei sich metallisches Gold abschied. Anschließend wurde mit 50 g Eis und 500 ccm 2% Essigsäure versetzt (um event. entstandenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zu lösen).

Nach Zugabe von 200 ccm Benzol wurde die organische Phase abgetrennt und nacheinander mit konz. NaCl -Lsg. (zur Entfernung des feinstverteilten Goldes), Wasser und schließlich dest. Wasser gewaschen.

Nachdem 2 Stdn. über MgSO_4 getrocknet wurde, dampfte man bei 20°C und 15 Torr das Äther/Benzol-Gemisch ab.

Das als Rückstand verbliebene farblose Öl wurde mit wenig EtOH aufgenommen und auf -78°C abgekühlt. Es fielen feine farblose Kristalle aus, die nach 12 Stdn. abgesaugt und

nicht weiter gereinigt wurden. Sie enthielten nach Verbrennungsanalyse und IR-Spektrum ca. 5% Bicyclohexyl, das aber bei der Aufnahme des Mössbauer-Spektrums nicht stört.

Mössbauer-Spektrum: IS: $3,70 \pm 0,04$

QS: $3,52 \pm 0,08$

Werte in mm/sec für den 77 keV γ -Übergang von ^{197}Au , rel. zu $^{197}\text{Au}/\text{Pt}$. Temp.: 4°K.

S. auch Abb. 2 und Tabelle 1.

3. Darstellung von $\text{HMDBH}^+\text{AuCl}_4^-$ (1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-bicyclo [2.1.1] hexenyl-tetrachloraurat, (CH_3) endo/exo-Gemisch) (8a/8b)

a) Tetrachlorogoldsäure

In eine Suspension von 2,20 g AuCl_3 (7,27 mmol) in 50 ccm absol. Äther wurde bei -78°C 10 Min. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet; daraufhin unter Rühren solange bei -35°C gehalten, bis alles mit gelber Farbe in Lösung gegangen war. Anschließend entfernte man durch Einleiten von Stickstoff (2 Stdn.) den überschüssigen Chlorwasserstoff.

b) Umsetzung mit HMDB

Diese ätherische HAuCl_4 -Lösung wurde auf -78°C abgekühlt und - ohne Rücksicht auf den ausfallenden Niederschlag - in sie unter Rühren 4,80 g HMDB (29,6 mmol) in 20 ccm Methylenchlorid im Verlauf von 10 Min. eingetropft. Dabei entstand zunächst eine klare gelbe Lösung; gegen Ende der Zugabe aber fiel ein Teil des Reaktionsprodukts kristallisiert aus. Die Fällung wurde durch Zugabe von 80 ccm vorgekühltem n-Pentan vervollständigt und dann durch eine Kühlfritte abgesaugt. Nach dem Waschen mit 10 ccm vorgekühltem Pentan wurde das Reaktionsprodukt getrocknet, zunächst 20 Min. bei -50°C im Wasserstrahlvakuum, dann 20 Min. bei -45°C und 0,02 Torr.

Ausbeute: 2,55 g gelbe Kristalle (70%).

12,770 mg Subst., 13.390 mg CO_2 , 4.420 mg H_2O , 4,440 mg Asche;

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{Cl}_4\text{Au}$ (502,1) Ber. C 28,80 H 3,82 Cl 28,08 Au 39,30

Gef. C 28,62 H 3,87 Cl 29,21 Au 38,00

NMR-Spektrum: s. Abb. 5 S. 11.

Bei ca. -20°C beginnt der Zerfall unter Ausscheidung von Gold.

B. Umsetzungen mit AuCl

1. Darstellung und Nachweis des HMDB·AuCl-Komplexes (23)

Zu einer Suspension von 0,50 g (2,2 mmol) AuCl in 10 ccm Methylenchlorid ließ man bei -40°C in 2 Min. 2,0 g HMDB (12 mmol) in 5 ccm Methylenchlorid tropfen. Nachdem man 3 Std. bei dieser Temperatur gerührt hatte, wurde ausgefallenes Hexamethylbenzol bei -78°C abgesaugt.

Wegen seiner Löslichkeit, auch in Pentan, konnte der Komplex 23 nicht isoliert werden. Seine Anwesenheit wurde in folgender Weise bewiesen: Bei -40°C zeigt das NMR-Spektrum des oben erhaltenen Filtrats neben den Signalen des im Überschuß vorhandenen HMDB (τ 8,43(s), 8,93(s), 2:1) und Hexamethylbenzols (τ 7,89) 3 Singulets in Verhältnis 1:1:1 (τ 7,91, 8,33 und 8,64), die der Substanz 23 zuzuschreiben sind und zwar aus folgendem Grund: Versetzte man die Lösung mit 0,40 g Pyridin (5,06 mmol), so fiel der bekannte Pyridin·AuCl-Komplex¹⁰³ aus. Er wurde abgesaugt (farblose Kristalle vom Zers. P. $139-145^{\circ}\text{C}$) und durch sein IR-Spektrum²⁵ identifiziert. Im NMR-Spektrum des Filtrats fehlten jetzt die Signale von 23, aber erwartungsgemäß war nun das Mengenverhältnis von HMDB zu Hexamethylbenzol gleich dem Verhältnis (HMDB + 23) zu Hexamethylbenzol in der Lösung vor Zugabe des Pyridins (s. Abb. 15).

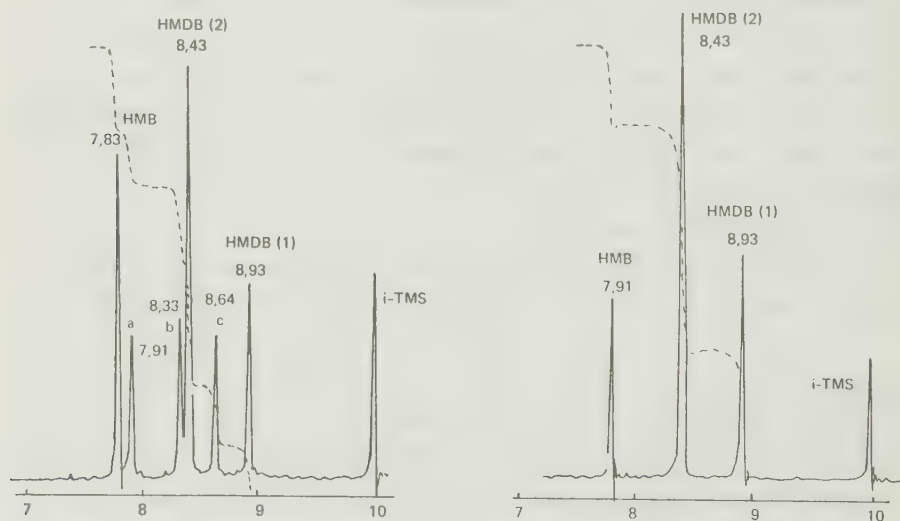


Abb. 15 NMR-Spektrum von HMDB + AuCl (links) vor und (rechts) nach der Zerlegung des Komplexes 23 mit Pyridin (mit eingezeichneter Integrierung)

C. Umsetzungen von HMDB·AuCl₅ (20)

1. Umsetzung mit Tropiliden

Zu einer Lösung von 200 mg Salz 20 (0,37 mmol) in 10 ccm CH₂Cl₂ wurden bei -40°C in einem Schlenkrohr unter N₂-Spülung 37 mg (0,4 mmol) Tropiliden zugegeben und es wurde 30 Min. gerührt.

Das NMR-Spektrum der Lösung bei -40°C zeigte lediglich die Signale des Tropilidens und des Salzes 20 an. Auch bei Temperaturerhöhung bis zur Zersetzungstemperatur von 20 (-20°C) zeigten die NMR-Aufnahmen keinerlei Signale im Bereich des Tropylium-Kations.

2. Umsetzung mit Cl⁻ (TMACl)

1,4 g Salz 20 (2,61 mmol) wurden in 50 ccm CH₂Cl₂ bei -78°C teilweise gelöst. Bei -40°C gab man 329 mg TMACl (3,0 mmol) zu, worauf nach 10 Min. Rühren das noch ungelöste Salz 20 in Lösung ging und eine klare, intensiv gelb gefärbte Lösung entstand.

Bei weiterem Rühren bei -55°C fiel dann allmählich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der nach 10 Stdn. bei -78°C unter N₂-Atmosphäre abfiltriert wurde (kein Vakuum, da der feine Niederschlag die Filterporen rasch verstopft).

Das gelbe Produkt - [N(CH₃)₄]⁺[AuCl₄]⁻ mit wenig TMACl verunreinigt - wurde zunächst bei Raumtemperatur mit wenig Wasser gewaschen, anschließend bei 0,02 Torr getrocknet. Es wurde in Aceton umgelöst, mit Äthanol/n-Pentan (1:1) wieder ausgefällt, und erneut bei 0,02 Torr getrocknet.

Ausbeute: 386,0 mg [N(CH₃)₄]⁺[AuCl₄]⁻ (93%)

10,557 mg Subst., 4,518 mg CO₂, 2,770 mg H₂O, 4,149 mg Asche;

6,262 mg Subst., 0,196 ccm N₂ bei 21°C und 712 Torr;

C₄H₁₂NCl₄Au (412,9) Ber. C 11,65 H 2,94 N 3,41 Au 47,60

Gef. C 11,68 H 2,94 N 3,40 Au 46,90

Die IR- und NMR-Spektren des Salzes sind nahezu identisch mit denen des TMACl. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergibt einen zu kleinen Wert, welches auf Dissoziation in der Lösung zurückzuführen ist.

Aus der gekühlten Mutterlauge des Salzes, deren NMR-Spektrum auf S. 16, Abb. 6 zu ersehen ist, wurde nun bei -70°C versucht, durch Zugabe von 50 ccm vorgekühltem n-Pentan eine Substanz zu isolieren. Es fällt jedoch lediglich ein geringer Rest des Salzes

[N(CH₃)₄]⁺[AuCl₄]⁻ aus.

Durch Absaugen der Lösungsmittel bis zur Trockne (bei -60°C) und anschließendes Versetzen mit wenig vorgekühltem CDCl_3 konnte ebenfalls keine stabile Substanz isoliert werden. Die NMR-Aufnahme dieser Lösung zeigt ein komplexes Muster von Zersetzungsprodukten.

3. Umsetzung mit LiAlH_4

2,2 g LiAlH_4 (63,0 mmol) wurden unter Stickstoffatmosphäre 3,5 Std. in 100 ccm absol. Äther unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 50 ccm Äther abdestilliert und die restlichen 50 ccm konzentrierter Lösung wurden nach Filtration durch Glaswolle bei -78°C in Stickstoffatmosphäre innerhalb von 15 Min. zu einer Lösung von 4,0 g Salz 20 (7,45 mmol) in 50 ccm absol. Äther zugetropft. Dabei fiel metallisches Gold aus.

Nach beendeter Zugabe entfernte man die Kühlung und ließ unter Rühren auf Raumtemperatur kommen.

24 Std. später wurden unter Eis/Kochsalz-Kühlung langsam 30 ccm Wasser zugetropft. Nachdem beide Phasen (Äther/Wasser) gemeinsam durch Glaswolle filtriert worden waren, trennte man die Ätherphase ab, trocknete sie über MgSO_4 und engte sie bei Raumtemperatur und 15 Torr ein, bis ca. 1,5 ccm einer gelbbraunen, terpenartig riechenden Flüssigkeit zurückblieben, deren NMR-Spektrum (s. Abb. 16) 34 als Hauptprodukt erkennen ließ.

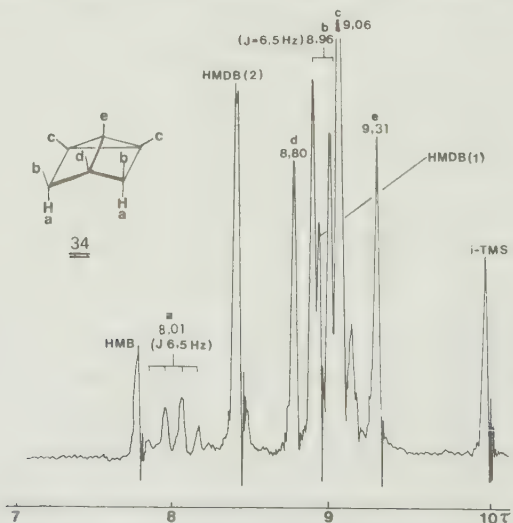


Abb. 16 NMR-Spektrum der Reduktionsprodukte von 20 mit LiAlH_4 in CDCl_3 bei Raumtemperatur (i-TMS)

4. GC-Trennung des Produktgemisches und Isolierung von exo-(CH₃)-1.2.3.4.5.6-Hexamethyl-tricyclo [2.2.0.0^{2,6}]-hexan (34)

Ca. 1,2 ccm des Gemisches der Reduktionsprodukte wurden, nach Vorversuchen an analytischen Geräten, in sechs Portionen im präparativen Gaschromatographen ("Autoprep", Perkin-Elmer), eingespritzt (Hitzdrahtdetektor, Trägergas, Wasserstoff, Säule: Apiezon F, Injektionstemperatur: 130°C, Säulentemperatur: 75°C).

Das Gaschromatogramm zeigt folgende Produkte (nach steigenden Retentionszeiten) an:

- 1) Unbekannte Substanz, ca. 10% der Gesamtmenge. Infolge hoher Flüchtigkeit nicht identifiziert.
- 2) HMDB (ca. 10%). Identifizierung: NMR-Spektrum
- 3) 34 (ca. 75%)

NMR-Spektrum von 34 siehe Abb. 7, S. 19.

3,400 mg Subst., 10,921 mg CO₂, 3,750 mg H₂O

C₁₂H₂₀ (164,3) Ber. C 87,72 H 12,28

Gef. C 87,66 H 12,34

D. Darstellung einer Lösung von HMDBCl⁺SbCl₆⁻

Zu einer Lösung von 1 ccm SbCl₅ (2,33 g, 7,8 mmol) in 10 ccm CH₂Cl₂ wurden bei -78°C unter Rühren innerhalb von 5 Min. 550 mg HMDB (3,38 mmol) in 10 ccm CH₂Cl₂ zuge- tropft. Die zunächst klare, gelbe Lösung färbt sich dunkler und es fällt ein gelborange- farbener Niederschlag aus, der nicht untersucht wurde. Nach 10 Min. Rühren bei -78°C wurde abgesaugt und mit vorgekühltem CH₂Cl₂ gewaschen.

Die NMR-Aufnahme der Mutterlauge bei -30°C zeigt als Hauptprodukt 20 als SbCl₆⁻-Salz. (τ-Werte der vier Singulets von 20 rel. zu i-TMS: 7,73; 8,05; 8,31; 8,43 - 2:1:2:1).

Analog verläuft der Ansatz in SO₂ als Lösungsmittel.

III. COT·AuCl-Komplex

A. Darstellung

1. Aus COT und AuCl

a) In CH₂Cl₂

1,8 g AuCl (7,75 mmol) wurden unter Stickstoffspülung in 15 ccm CH₂Cl₂ suspendiert und dazu bei -45°C 4,5 ccm (3,8 g, 36,5 mmol) COT zugegeben. Es wurde 2 Stdn. bei -40° bis -45°C gerührt und anschließend mit einer Kühlfritte (s. S. 58) vom gebildeten grüngelben Produkt abgesaugt. Nach Waschen mit 50 ccm vorgekühltem n-Pentan wurde 10 Min. im Wasserstrahlvakuum bei -35°C getrocknet, danach bei -70°C in ein Schlenkrohr abgefüllt und weitere 15 Min. bei 0,1 Torr und -40°C an der Ölpumpe getrocknet.

Die gelbgrüne bis grüne Färbung des sonst hellgelben feinkristallinen Reaktionsproduktes, die nach beendeter Reaktion öfters beobachtet wird, ist durch geringste Mengen metallischen Goldes bedingt, das durch spurenweise Zersetzung des gebildeten Komplexes entsteht, und hat an dessen Reinheit, wie die Analysen zeigen, keinen wesentlichen Einfluß.

Ausbeute: 2,0 g (77%)

130 mg Subst., 11,241 mg CO₂, 2,310 mg H₂O, 6,593 mg Asche;

C₈H₈AuCl (336,6) Ber. C 28,55 H 2,40 Au 58,52 Cl 10,53

Gef. C 27,56 H 2,32 Au 59,29 Cl 10,83

Versetzte man die Mutterlauge des Produkts mit ca. 100 ccm vorgekühltem n-Pentan, so fielen weitere 190 mg COT·AuCl in gelben Nadeln aus, welche reiner waren als das vorgenannte Produkt.

6,360 mg Subst., 6,578 mg CO₂, 1,310 mg H₂O, 3,711 mg Asche;

Gef. C 28,23 H 2,30 Au 58,35 Cl 11,02

NMR: τ 3,98 (-30°C, SO₂fl., i-TMS)

Der Komplex kann 3-4 Wochen in stickstoffgefüllten Schlenkrohren bei Trockeneistemperatur (-78°C) und in Dunkelheit unzersetzt aufbewahrt werden. Die Zersetzung beginnt bei ca. -20°C unter Dunkelfärbung und geht bei Raumtemperatur augenblicklich vor sich.

b) In SO₂fl.

Der Ansatz verläuft analog dem vorherbeschriebenen Versuch,

Eingesetzt: AuCl: 1,8 g (7,75 mmol)

COT: 6 ccm (5,55 g, 53,3 mmol)

SO₂fl.: 10 ccm

Reaktionsdauer: 5 Stdn.

Ausbeute: 2,1 g grünliche Mikrokristalle (80%)

21,410 mg Subst., 23,450 mg CO₂, 4,760 mg H₂O, 12,275 mg Asche;

C₈H₈AuCl (336,6) Gef. C 29,89 H 2,49 Au 57,31 Cl 10,71

2. Aus DMA·AuCl und COT

Bei einem Ansatz in CH₂Cl₂ wurden 600 mg DMA·AuCl (2,1 mmol) in 5 ccm CH₂Cl₂ mit 833 mg COT (8,0 mmol) versetzt und 24 Stdn. bei -40°C in einem Schlenkrohr unter N₂-Atmosphäre gerührt. Wie aus der Analyse der entstandenen olivgrünen Substanz hervorgeht, bestand diese aus Au, AuCl und wenig COT·AuCl. Lediglich aus der Mutterlauge konnten durch Zugabe von vorgekühltem n-Pentan geringe Mengen an reinem COT·AuCl isoliert werden (gelbe Nadeln).

Etwas besser verlief die gleiche Umsetzung in SO₂fl.:

Es wurden dabei unter den gleichen Bedingungen in einem kleinen Schlenkrohr 200 mg DMA·AuCl (0,7 mmol) mit 415 mg COT (4,0 mmol) in 5 ccm SO₂fl. 4 Stdn. gerührt. Danach wurde bei -78°C der entstandene olivgrüne Niederschlag in der Kühlfritte abgesaugt; anschließend trocknete man 15 Min. bei -40°C im Wasserstrahlvakuum, und nach dem Abfüllen in ein Schlenkrohr weitere 15 Min. bei gleicher Temperatur und 0,1 Torr. Ausbeute: 170 mg (72%). Das Produkt ist jedoch mit Au bzw. AuCl verunreinigt.

15,282 mg Subst., 15,198 mg CO₂, 3,160 mg H₂O, 9,533 mg Asche;

C₈H₈AuCl (336,6) Gef. C 26,66 H 2,24 Au 60,26 Cl 11,28

3. Aus Hexin·AuCl (Diäthylacetylen·AuCl) und COT

450 mg Hexin·AuCl (1,43 mmol) wurden in einem Schlenkrohr bei -40°C in 10 ccm CH₂Cl₂ gelöst. Dazu gab man mit einer Spritze 1,0 g COT (9,6 mmol). Die gelbe Lösung wurde auf -78°C abgekühlt und 1 Std. gerührt. Danach wurden 100 ccm vorgekühltes n-Pentan zugegeben und der entstandene gelbgrüne flockige Niederschlag auf einer Kühlfritte abgesaugt, bei 15 Torr 10 Min. (-40°C), anschließend bei 0,1 Torr 20 Min. lang getrocknet.

Ausbeute: 410 mg (85%). Feinkristallines, hellgrünes Pulver, welches noch geringe Mengen an AuCl bzw. Au enthält.

8,530 mg Subst., 8,473 mg CO₂, 1,770 mg H₂O, 5,105 mg Asche;

C₈H₈AuCl (336,6) Gef. C 27,11 H 2,32 Au 59,85 Cl 10,72

B. Messung der Stabilitätskonstanten

Nach NAKANO und HIGUCHI⁷⁹ gilt, außer der auf S. 38 angeschriebenen Beziehung, noch folgende Gleichung:

$$(I) \quad \frac{C_A^0}{\Delta \delta_{\text{beob.}}} = \frac{1}{\delta_{AD} - \delta_D} \left(C_D^0 + C_A^0 - C_{AD} \right) + \frac{1}{K_S (\delta_{AD} - \delta_D)}$$

wobei die aus der Messung hervorgehenden Größen bedeuten:

C_A^0 = Gesamtmenge an AuCl in Lösung

C_D^0 = Gesamtmenge an COT in Lösung (COT·AuCl + COT)

$\delta_{\text{beob.}}$ = Verschiebung des beobachteten Signals gegen einen bestimmten Standard (z.B. CH_2Cl_2)

δ_D = Verschiebung des freien COT gegen den Standard

$\Delta \delta_{\text{beob.}}$ = Verschiebung des beobachteten Signals gegenüber dem des freien COT ($= \delta_{\text{beob.}} - \delta_D$)

Gesucht sind folgende Größen:

δ_{AD} = Verschiebung, die der Komplex ohne Dissoziation hätte

K_S = Stabilitätskonstante

C_{AD} = Konzentration des undissoziiert vorliegenden Komplexanteils

Folgendes Näherungsverfahren wird nun angewendet:

1. $\frac{C_A^0}{\Delta \delta_{\text{beob.}}}$ (Ordinate) gegen $C_A^0 + C_D^0$ (Abszisse) aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Neigung etwa $\frac{1}{\delta_{AD} - \delta_D}$ beträgt.

2. Diese Neigung wird in Gleichung (II) eingesetzt und man erhält einen Wert für C_{AD} :

$$(II) \quad C_{AD} = \frac{\delta_{\text{beob.}} - \delta_D}{\delta_{AD} - \delta_D} \cdot C_D^0; \quad \text{wobei } \tan \alpha = \frac{1}{\delta_{AD} - \delta_D}$$

3. Mit diesem Wert für C_{AD} wird diesmal $\frac{C_A^0}{\Delta\delta_{\text{beob.}}}$ gegen $(C_A^0 + C_D^0 - C_{AD})$ aufgetragen.

Es ergibt sich eine neue, verbesserte Gerade, aus deren neuer Neigung durch Berechnung nun wiederum ein neues C_{AD} hervorgeht.

4. Dieses neue C_{AD} kann nun wiederum zur Konstruktion einer neuen, abermals verbesserten Geraden herangezogen werden, wobei das ganze Verfahren so oft wiederholt wird, bis sich keine merkbare Verbesserung in der Geradenneigung ergibt.

In unserem Fall waren die zweite und die dritte Gerade bereits identisch.

5. K_S ergibt sich aus Gleichung (I) nach

$$K_S = \frac{\tan \alpha}{t} \quad (\text{wobei } t \text{ der Ordinatenabschnitt der Geraden ist}).$$

6. δ_{AD} ist nach Gleichung (II): $\frac{1}{\tan \alpha} + \delta_D$

Die Geraden sind auf S. 72 abgebildet (Abb. 17).

Als Lösungsmittel für diese Messungen diente SO_2 , welches nochmals über P_2O_5 destilliert war.

Zunächst bereitete man sich in zwei 5-ccm-Meßkölbchen je eine 40%ige Lösung (Vol.%) von CH_2Cl_2 in CDCl_3 , und eine 20%ige COT-Lösung (Vol.%) in CDCl_3 . Dann wurde aus einem Gemisch an 54 Gew. % konz. H_2SO_4 und 46% H_2O , welche eine Dichte von 1,435 besitzt, die vergleichbar ist mit der Dichte von SO_2 unter den gewählten Reaktionsbedingungen, eine Lösung zubereitet.

Von dieser Lösung wurden nun mittels einer geeichten Mikroliterspritze jeweils bestimmte Mengen (s. Tabelle 11, S. 73) in 10 verschiedene NMR-Röhrchen gleichen Fabrikates eingespritzt und die Länge der Flüssigkeitssäulen in den einzelnen Röhrchen gemessen. Daraus erhielt man eine lineare Eichkurve, die für die spätere Ablesung des jeweiligen Volumens an Komplexlösung in SO_2 aus der meßbaren Menge der Flüssigkeitssäule zu verwenden war.

Aus einem kleinen Schlenkrohr mit einer bei -50°C gesättigten Lösung an $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ in SO_2 wurden nun in die 10 NMR-Röhrchen bei -50°C mittels einer vorgekühlten Pipette je ca. 0,5 bis 1 ccm Komplexlösung rasch zugetropft.

In jede der gekühlten Lösungen in den Röhrchen wurde nun mittels einer Mikrospritze je 50 μl der 40proz. CH_2Cl_2 -Lösung in CDCl_3 zugegeben, außerdem die in Tabelle 11 S. 73 angegebenen Mengen an 20-proz. COT-Lösung in CDCl_3 . Die Röhrchen wurden fest verschlossen und nachdem bei jedem die Länge der Flüssigkeitssäule abgelesen war, konnte

die NMR-Messung bei -40°C erfolgen. Bei jeder Messung wurde das Integralverhältnis $\text{COT}/\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ zu CH_2Cl_2 bestimmt.

Aus ihm wurde die Gesamtkonzentration an COT in Lsg. (C_D^0) berechnet, nachdem die Menge an CH_2Cl_2 und das Volumen der jeweiligen Lösung (B) aus ihrer Länge (l) bekannt sind (Eichtabelle).

$$\text{Integralverhältnis: } \frac{\text{COT}}{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = A$$

$$\text{Molverhältnis: } \frac{[\text{COT}]}{[\text{CH}_2\text{Cl}_2]} = \frac{A}{4}$$

Menge an CH_2Cl_2 bei Zugabe von 50 μl (40-proz. Lsg.) ist 20 $\mu\text{l} \hat{=} 0,0267 \text{ mg} \hat{=} 0,00316 \text{ mmol}$.

$$\text{Gesamtmenge an COT in Lsg.: } 0,00316 \cdot \frac{A}{4} [\text{mmol}]$$

Gesamtkonzentration an COT in Lsg.:

$$C_D^0 = [\text{COT}] = \frac{0,00316}{4} \frac{A}{B} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{ccm}} \right], \text{ wenn B das Volumen der Lösung in ccm ist}$$

(aus gemessener Länge l und der Eichkurve C_A^0 (s. S. 37f)). C_A^0 konnte man daraus nach

$$C_A^0 = C_D^0 - [\text{COT}_{\text{zugegeben}}] \text{ berechnen.}$$

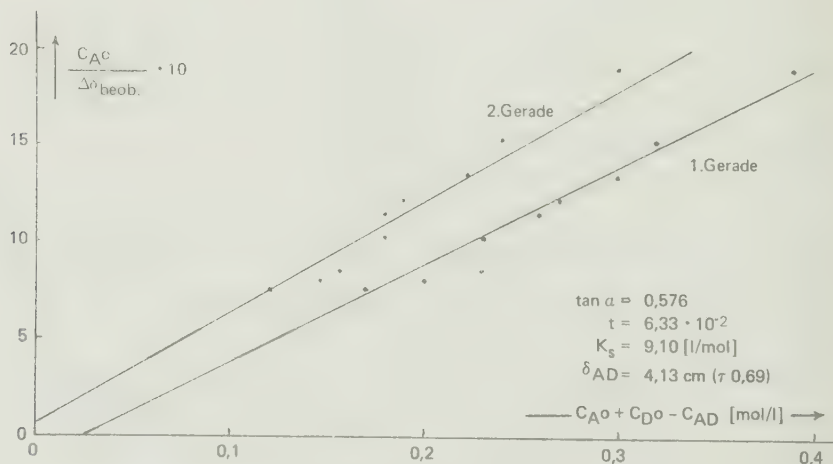


Abb. 17 Zur Stabilitätskonstanten K_S von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ (s. dazu Tab. 7, S. 38)

Tabelle 11 Experimentelle Werte der NMR-Messung und Bestimmung der Stabilitätskonstanten K_S von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$:
Temp. -40°C in SO_2 fl.. Jede Probe enthält 50 μl CH_2Cl_2 -Lsg. (40 % in CDCl_3).

Probe	COT-Lsg. Zuges. [μl]	$\frac{B}{[cm]}$	$\frac{A}{\text{integr.}} \cdot \frac{V_{\text{Zug.}}}{V_{\text{Zug.}} + V_{\text{Lsg.}}}$ [$\text{cm}^3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$]	$\Delta\delta_{\text{beob.}}$ ($=\delta_1 - \delta_2$)	$C_{D^0} - [COT]_{\text{Kf.}}$ [mol/l]	C_{A^0} [mol/l]	$C_{A^0} + C_{D^0}$ [mol/l]	$\tan \alpha$	$C_{(AD)_1} = \tan \alpha_1 \cdot (\Delta\delta_{\text{beob.}}) \cdot C_{D^0}$ [mol/l]	$\tan \alpha_2$	$C_{(AD)_2} = \tan \alpha_2 \cdot (\Delta\delta_{\text{beob.}}) \cdot C_{D^0}$ [mol/l]
1	-	0,86	1,09	1,46	0,100	$= C_{D^0}$ 0,100	$= C_{D^0}$ 0,100		-		
2	5	0,68	0,92	1,16	0,107	0,0939	0,20		0,07	0,576	0,07
3	10	0,85	1,38	1,25	0,128	0,1072	0,23		0,09		0,09
4	15	0,71	0,95	0,91	0,106	0,0697	0,17		0,05		0,05
5	33	0,67	1,53	0,76	0,180	0,0930	0,27		0,08		0,08
6	37	0,70	1,46	0,81	0,165	0,0938	0,26		0,08		0,08
7	50	0,74	2,07	0,66	0,221	0,1011	0,32		0,08		0,08
8	67	0,92	2,12	0,51	0,182	0,0527	0,23		0,05		0,05
9	70	0,76	2,68	0,61	0,279	0,1165	0,39		0,09		0,09
10	100	0,98	3,02	0,46	0,243	0,0619	0,30		0,06		0,06

Aus den gemessenen Werten und mit Hilfe der auf S. 70f. beschriebenen Beziehungen waren die gesuchten Werte K_S und δ_{AD} zu ermitteln.

Aus der erhaltenen Geraden (s. S. 72):

$$\tan \alpha = 0.576; \text{ Ordinatenabschnitt } t: 6,33 \cdot 10^{-2}$$

$$K_S = 9,10 \left[\frac{1}{\text{mol}} \right]; \delta_{AD} = 4,13 \text{ cm } (\tau 0,69)$$

Wahre chem. Verschiebung (geg. i-TMS): $\tau 3,90$

C. Thermische Zersetzung

Für die thermische Zersetzung mit Lösungsmittel wurden ca. 500 mg COT·AuCl bei -30°C in 10 ccm CDCl_3 oder CD_3CN suspendiert und verschlossen unter Magnetührung langsam auf Raumtemperatur sich erwärmen gelassen. Ab -20°C trat in beiden Lösungsmitteln Goldausscheidung ein. Um den auftretenden Überdruck entweichen zu lassen, wurde unter Stickstoffspülung von Zeit zu Zeit "belüftet", wobei stets HCl nachgewiesen wurde (pH-Indikator u. AgNO_3 -Lsg.).

Für NMR-Untersuchungen, die in diesen Lösungen direkt erfolgten, wurde vorher vom ausgefallenen Gold abgesaugt. Die Zersetzungsprodukte waren bei beiden Lösungsmitteln gleich. Sie sind auf S. 38f. beschrieben.

Die Zersetzung ohne Lösungsmittel wurde in einem Schlenkrohr bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach wenigen Minuten trat Dunkelfärbung der gelben Substanz (Goldbelag) ein. Die Substanz wurde unter Magnetührung von Zeit zu Zeit mit Stickstoff belüftet, wobei ebenfalls HCl nachgewiesen wurde.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung der aus dem Pulver bereiteten, filtrierten Lösungen in CDCl_3 und CD_3CN lieferte das gleiche Ergebnis wie die mit den Lösungsmitteln durchgeführten Zersetzungsreaktionen.

D. Umsetzung mit Pyridin

190 mg COT·AuCl (0,56 mmol) setzte man in 2 ccm CDCl_3 bei -40°C in einem Schlenkrohr mit 0,097 ccm (95 mg, 0,6 mmol) Pyridin (Mikrospritze) um, wobei magnetisch gerührt wurde. Der Komplex löste sich auf und nach 5 Min. fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt (Raumtemp.) und mit 20 ccm n-Pentan gewaschen wurde.

Das 10 Min. im Wasserstrahlvakuum getrocknete Produkt wurde auf Grund seiner Analyse, des Schmelzpunktes und seines IR-Spektrum als $\text{Pyr} \cdot \text{AuCl}$ identifiziert.

Schmelzpunkt $150-155^\circ\text{C}$ (Zers.; Lit.²⁸ $145-150^\circ\text{C}$)

Das NMR-Spektrum der Mutterlauge zeigt neben Pyridin-peaks das erwartete Signal des freien COT bei $\tau 4,23$ (i-TMS, 20°C).

12,538 mg Subst., 8,882 mg CO_2 , 1,810 mg H_2O , 7,951 mg Asche;

7,745 mg Subst., 0,314 ccm N_2 bei 26°C u. 723 Torr;

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NAuCl}$ (311,52) Ber. C 19,28 H 1,62 Au 63,23 Cl 11,37 N 4,50

Gef. C 19,33 H 1,62 Au 63,41 Cl 11,24 N 4,40

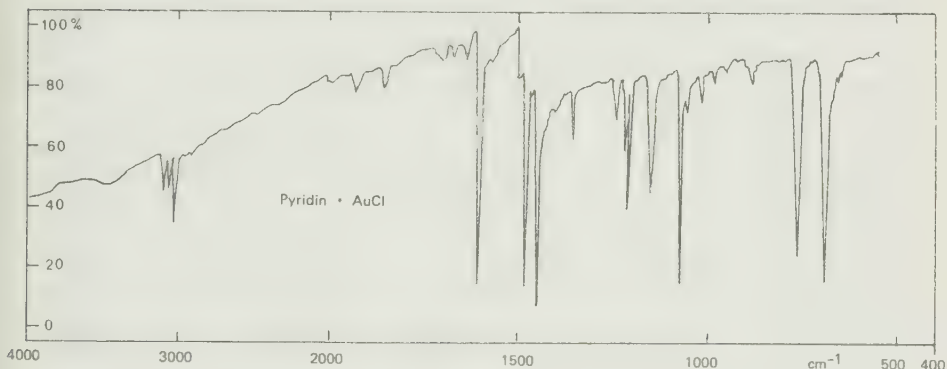


Abb. 18 IR-Spektrum von Pyr · AuCl (als KBr-Preßling)

E. Reaktion mit AgBF_4

In einem kleinen Schlenkkolben wurden 5 ccm einer gesättigten Lösung von $\text{COT} \cdot \text{AuCl}$ in SO_2 unter N_2 -Spülung und Magnetührung bei -50°C mit der gleichen Menge einer ebenfalls gesättigten Lösung von AgBF_4 in SO_2 versetzt.

Es trat eine gelbliche Fällung auf, welche abfiltriert wurde, und welche sich auf der Kühlfritte unter Goldausscheidung zersetzte: AuCl .

Das NMR-Spektrum der klaren Lösung bei -40°C zeigt ein Signal bei $\tau 3,65$ (i-TMS).

Unter gleichen Bedingungen ergibt eine Umsetzung von COT mit AgBF_4 ein Einzelsignal im NMR ($\tau 3,61$, i-TMS), während die Umsetzung von COT mit AgCl keine Veränderung des Olefinsignals verursacht (AgCl bleibt unverändert).

F. Reaktion mit FSO_3H

Die auf S. 40 beschriebenen Umsetzungen des $\text{COT}\cdot\text{AuCl}$ -Komplexes mit Fluorsulfonsäure erfolgten stets in SO_2 als Lösungsmittel. Die Reaktionen wurden in den NMR-Röhrchen selbst durchgeführt. Als interner Standard diente Methylenchlorid oder 1,2-Dichloräthan, da TMS von FSO_3H angegriffen wird. Die Zugabe von FSO_3H erfolgte mittels einer ausgezogenen Glaspipette.

Gummihandschuhe und Schutzbrille sind bei diesen Arbeiten unerlässlich. Das gleiche gilt bei der Arbeit mit SbCl_5 .

IV. $\text{COT}\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ -Komplex

A. Darstellung

1. Durch Umsetzung von COT mit AuCl_3

a) in SO_2 fl.

2,14 g AuCl_3 (7,06 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 4 ccm SO_2 bei -78°C unter N_2 suspendiert. Dazu wurde unter Rühren mit einer Spritze innerhalb 1 Min. 0,8 ccm (745 mg, 7,14 mmol) COT zugegeben.

Wenige Minuten nach der Zugabe begann die Bildung des gelben $\text{COT}\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$.

Nach 2 Stdn. Rühren bei -40°C war kein AuCl_3 mehr zu sehen. Der Komplex wurde mittels einer Kühlfritte bei -60°C abgesaugt und dreimal mit kleinen Portionen SO_2 gewaschen, anschließend 1/2 Std. bei -40°C an der Wasserstrahlpumpe getrocknet, in ein Schlenkrohr abgefüllt und bei -40°C eine weitere halbe Std. bei 0,1 Torr getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist jedoch meist noch nicht analysenrein. Eine Umsetzung bei sehr tiefen Temperaturen erhöht zwar die Reinheit des Produktes, verlängert jedoch die Reaktionsdauer zu stark.

Zur Reinigung wurde die Substanz bei -35°C in einem Schlenkrohr in einem Gemisch aus Nitrobenzol und SO_2 (1 : 1) suspendiert, kurz gerührt und das Lösungsmittelgemisch unter Kühlung abfiltriert. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt; danach wurde wie oben mit reinem SO_2 gewaschen und getrocknet.

Rohausbeute: 1,85 g (82%)

Ausbeute an gelbem feinkristallinem Pulver: 1,7 g (75,4%)

Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemperatur nach 1 Min. völlig an der Luft unter

Goldausscheidung (Farbwechsel von gelb über grünlich bis schwarz). Sie hat einen charakteristischen campherartigen Geruch, der sich deutlich von dem des freien COT unterscheidet.

Unempfindlichkeit gegenüber Licht und Sauerstoff. Der Grund für die Zersetzung bei ca. -20°C ist lediglich thermischer Natur. Die Substanz ist, ebenso wie der AuCl -Komplex des COT, ca. 3-4 Wochen in stickstoffgekühlten Schlenkrohren bei -78°C haltbar.

8,450 mg Subst., 4,666 mg CO_2 , 1,170 mg H_2O , 4,148 mg Asche;

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (639,9) Ber. C 15,02 H 1,26 Au 61,60 Cl 22,18

Gef. C 15,07 H 1,55 Au 60,20 Cl 23,02

NMR: $\tau_{4,13}$ (s), (-35°C , SO_2 /Nitrobenzol 1 : 1, i-TMS).

b) in anderen Lösungsmitteln

Die Umsetzungen in anderen Lösungsmitteln verliefen schlechter als in SO_2 .

In CH_2Cl_2 ist bei -40°C selbst nach 24 Stdn. noch nicht alles AuCl_3 umgesetzt. Auch Temperaturerhöhung auf -20°C bewirkt keine wesentliche Beschleunigung der Reaktion. Noch langsamer verläuft die Umsetzung in Diäthyläther unter den gleichen Bedingungen.

Keinerlei Umsetzung wurde in CS_2 beobachtet.

2. Aus COT·AuCl und AuCl_3

1,05 g COT·AuCl (3,12 mmol) wurden in einem Schlenkrohr unter N_2 in 10 ccm SO_2 bei -50°C suspendiert (teilw. gelöst) und mit 900,6 mg AuCl_3 (2,97 mmol) vereinigt.

Nach 8 Stdn. Rühren bei -45°C wurde auf einer Kühlfritte abgesaugt und mit viel SO_2 gewaschen. Man trocknete 1 Std. im Wasserstrahlvakuum und anschließend 20 Min. bei 0,1 Torr.

Ausbeute: 1,87 g (94%) gelbes feinkristallines Pulver.

22,368 mg Subst., 12,140 mg CO_2 , 2,570 mg H_2O , 12,690 mg Asche;

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Au}_2\text{Cl}_4$ (639,9) Gef. C 14,81 H 1,29 Au 60,87 Cl 23,03

Die analoge Umsetzung in CH_2Cl_2 verläuft wesentlich langsamer.

3. Aus $(\text{DMA})_2\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ und COT

1,9 g $(\text{DMA})_2\cdot\text{Au}_2\text{Cl}_4$ ^{27,29} (2,95 mmol) wurden bei -40°C in einem Schlenkrohr unter N_2 in 5 ccm SO_2 suspendiert und 3,3 ccm COT (3,05 g; 29,2 mmol) zugegeben.

Nach 12 Stdn. Rühren bei 12 Torr und -40°C wurde mit N_2 belüftet und auf einer Kühlfritte abgesaugt. Es wurde mit 50 ccm vorgekühltem n-Pentan gewaschen, anschließend 15 Min. bei 0,1 Torr an der Wasserstrahlpumpe getrocknet.

Ausbeute: 1,77 g (94%) feinkristallines gelbes Pulver.

27,01 mg Subst., 15,260 mg CO₂, 3,250 mg H₂O, 13,200 mg Asche;

C₈H₈Au₂Cl₄ (639,9) Gef. C 15,42 H 1,35 Au 60,20 Cl 23,03

B. Thermische Zersetzung des Mischkomplexes

Die Zersetzungsreaktionen wurden, wie auf S. 53 beschrieben, mit oder ohne Lösungsmittel (CDCl₃ und CD₃CN) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Oberhalb von -15°C tritt eine rasche Zersetzung unter Grün- und späterer Dunkelfärbung durch ausfallendes Gold ein. Dies sowohl in Lösung als auch in Substanz. Der Geruch nach HCl ist ebenfalls charakteristisch. Es wurde, wie beim COT•AuCl, keine Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff festgestellt, aber durch die Luftfeuchtigkeit tritt eine Beschleunigung der Zersetzung ein. Die dabei entstandenen nahezu identischen Zersetzungsprodukte sind auf S. 53 beschrieben.

C. Umsetzung mit Pyridin

320 mg COT•Au₂Cl₄ (0,5 mmol) in 5 ccm CDCl₃ wurden bei -40°C mit 348 mg Pyridin (2,2 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren auf Raumtemperatur sich erwärmen gelassen.

Die gelbe Suspension war nach 24 Stdn. ockerfarben geworden. Sie wurde abgesaugt, der Niederschlag mit 10 ccm n-Pentan gewaschen, 5 Min. an der Wasserstrahlpumpe getrocknet und danach aus 10 ccm Äthanol auf dem Wasserbad umkristallisiert.

Nach dem Absaugen und nach 20 Min. Trocknen bei 0,1 Torr wurde von den hellockerfarbenen Kristallen eine Analyse angefertigt.

9,891 mg Subst., 6,203 mg CO₂, 1,460 mg H₂O, 50,040 mg Asche;

4,043 mg Subst., 0,145 ccm N₂ bei 26°C und 733 Torr;

C₁₀H₁₀Au₂Cl₄N₂ (693,9) Ber. C 17,31 H 1,45 Au 56,77 N 4,04

Gef. C 17,12 H 1,65 Au 56,23 N 3,95

Zers.Temp.: 228-235°C (Lit.: 230-233°C²⁷, 231-233°C²⁸)

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) entsprach den Angaben von NOVAK²⁸.

D. Versuch der Darstellung von Homotropylium-tetrachloraurat (55) aus COT und HAuCl_4

Aus 2,3 g AuCl_3 (7,6 mmol), suspendiert in 50 ccm absol. Äther, wurde mittels Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff eine Lösung von Tetrachlorogoldsäure erzeugt, wie es auf S. 63 bei der Darstellung von protoniertem HMDB beschrieben ist²⁶.

Anstelle des HMDB wurden hier, nach Entfernung des überschüssigen Chlorwasserstoffs durch Einleiten von Stickstoff (-50°C , 2 Std.), 2,9 g COT (27,8 mmol) portionenweise bei -78°C unter Magnetrührung innerhalb 5 Min. zugegeben. Man erwärmte auf -50°C und es ging alles in Lösung. Nun wurden zu der klaren, tiefgelb gefärbten Lösung 80 ccm vor-gekühltes n-Pentan zugegeben, wobei sich allmählich bei starkem Rühren ein zitronengelber kristalliner Niederschlag bildete. Er wurde abgesaugt (-78°C) und getrocknet.

Analyse und NMR-Spektrum (CDCl_3) der stark hygroskopischen gelben Kristalle zeigten, daß es sich nicht um das gewünschte Homotropylium-tetrachloraurat handelte, sondern um Tetrachlorogoldsäure $\cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$.

Bei der Behandlung von AuCl_3 in Methylenchlorid mit Chlorwasserstoff trat keine Umsetzung zu HAuCl_4 ein.

LITERATURVERZEICHNIS

1. J. Dewar, Proc.Roy.Soc.Edin., 1866-67, 84
2. E.E. van Tamelen und B. Pappas, J.Am.Chem.Soc. 85, 3297 (1963)
3. E.E. van Tamelen und S.P. Pappas, J.Am.Chem.Soc. 84, 3789 (1962)
4. W. Schäfer, Angew.Chem. 78, 716 (1966)
5. a) H. Dietl und P.M. Maitlis, J.C.S. Chem.Comm. 759, (1967)
b) H.C. Volger und H. Hogeveen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 86, 830 (1967)
6. B.L. Shaw und G. Shaw, J.Chem.Soc.(A) 1969, 1560
7. M.F. Cardillo und S.H. Bauer, J.Am.Chem.Soc. 92, 2399 (1970)
8. J.F.M. Oth, Angew.Chem. 80, 633 (1968); Rec.Trav.Chim. Pays-Bas. 87, 1158 (1968)
9. R. Mason, G.B. Robertson, P.O. Whimp, B.L. Shaw und G. Shaw, J.C.S. Chem.Comm. 868 (1968)
10. P.V. Balakrishnan und P.M. Maitlis, J.C.S. Chem.Comm. 1303 (1968)
11. E.O. Fischer, W. Berngruber und C.G. Kreiter, Chem.Ber. 101, 824 (1968)
12. W. Schäfer und H. Hellmann, Angew.Chem. 79, 566 (1967)
13. L.A. Paquette und G.R. Krow, Tetrahedron Lett. 1968, 2139
14. a) H. Hogeveen und H.C. Volger, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 87, 385 (1968)
b) H. Hogeveen und H.C. Volger, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 88, 353 (1969)
15. R. Criegee und H. Grüner, Angew.Chem. 80, 447 (1968)
16. L.A. Paquette, G.R. Krow, J.M. Bollinger und G.A. Olah, J. Am.Chem.Soc. 90, 7147 (1968)
17. H. Hogeveen und P.W. Kwant, Tetrahedron Lett. 1972, 3197
18. R.F. Childs und S. Winstein, J.Am.Chem.Soc. 90, 7146 (1968)
19. V.A. Koptjug, L.I. Kuzubowa, I.S. Isaev und V.I. Mamatyuk, J.C.S. Chem. Commun. 389 (1969)
20. A.J. Chalk, J.Am.Chem.Soc. 86, 4733 (1964)
21. R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Dietl, Chem.Ber. 99, 462 (1966)
22. R. Hüttel und H. Reinheimer, Chem.Ber. 99, 2778 (1966)
23. R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Novak, Chem.Ber. 101, 3761 (1968)
24. H. Reinheimer, Dissertation, Univ. München (1967)
25. K. Novak, Dissertation, Univ. München (1967)
26. R. Hüttel, P. Tauchner und H. Forkl, Chem.Ber. 105, 1 (1972)
27. R. Hüttel und H. Forkl, Chem.Ber. 105, 1664 (1972)

28. R. Hüttel und H. Forkl, *Chem.Ber.* 105, 2913 (1972)
29. H. Forkl, Dissertation, Univ. München (1972)
30. Eine neuere Zusammenfassung über Organo-Gold-Verbindungen bieten:
G. Bähr und P. Burba, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-Gold-Verbindungen" in: Houben-Weyl, *Methoden der Org. Chemie*, Bd. 13/1 S. 779f., G. Thieme Verlag Stuttgart (1970)
31. H.D. Bartunik, W. Potzel, R.L. Mössbauer und G. Kaindl, *Z.Physik* 240, 1 (1970)
32. J.S. Charlton und D.J. Nichols, *J.Chem.Sec. A*, 1484, (1970)
33. M.S. Kharasch und H.S. Isbell, *J.Am.Chem.Soc.* 53, 2706 (1931)
34. a) ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, s. K. Siegbahn u. Mitarb., "ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy", Almquist and Wiksells Boktryckery, Uppsala (1967)
b) Zusammenfassende Artikel: J.M. Hollander und W.L. Jolly, *Accounts Chem. Res.* 3, 193 (1970); D. Betteridge und A.D. Baker. *Anal.Chem.* 42, 43A (1970); D.M. Herkules, *ibid.*, 42, 20A (1970)
35. T.D. Thomas, *J.Chem.Phys.* 52, (1970)
36. G.A. Olah, G.D. Mateescu, L.A. Wilson und M.H. Gross, *J.Am.Chem.Soc.* 92, 7231 (1970)
37. G.A. Olah, G.D. Mateescu und J.L. Riemenschneider, *J.Am.Chem.Soc.* 94, 2529 (1972)
38. G.A. Olah, *J.Am.Chem.Soc.* 87, 1103 (1965)
39. H.M. Buck, *Rec.Trav.Chim. Pays-Bas*, 89, 794 (1970)
40. J. Gasteiger, Dissertation, Univ. München (1971)
41. R. Huisgen und J. Gasteiger, *Angew.Chem.* 84, 1187 (1972)
42. H. Hogeveen und P.W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1973, 423
43. Vergl.: "Dauben-Reaktion".
a) H.J. Dauben, Jr., F.A. Gadecki, K.M. Harmon und D.L. Pearson, *J.Am.Chem.Soc.* 79, 4557 (1957)
b) H.J. Dauben, Jr., L.R. Honnen und K.M. Harmon, *J.Org.Chem.* 25, 1442 (1960)
44. H. Hogeveen und P.W. Kwant, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5357
45. G.R. Krow und J. Reilly, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3129
46. D.M. Lemal und K.S. Shim, *J.Am.Chem.Soc.* 86, 1550 (1964)
47. D.J. Roth und T.J. Katz, *J.Am.Chem.Soc.* 94, 4770 (1972)
48. P. Tauchner und R. Hüttel, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4733
49. D.M. Lemal und K.S. Shim, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3231

50. J. Meinwald, C. Swithenbank und A. Lewis, J.Am.Chem.Soc. 85, 1860 (1963)
51. W. Kirmse und F. Scheidt, Angew.Chem. 83, 251 (1971)
52. G.L. Closs und R.B. Larrabee, Tetrahedron Lett. 1965, 287
53. H. Hogeveen und J. Thio, Tetrahedron Lett. 1973, 3463
54. R. Willstätter und E. Waser, Ber.Deut.Chem.Ges. 44, 3423 (1911)
55. R. Willstätter und M. Heidelberger, Ber.Deut.Chem.Ges. 46, 517 (1913)
56. a) D.B.P. 859.464 (1940) (W. Reppe und T. Toepel, BASF AG)
b) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann.Chem. 560, 1 (1948)
57. D.B.P. 1.028.563 (1956) (W. Reppe, F. Reicheneder, K. Dury und A. Zieger, BASF AG), C.A. 54, 5514 b und 12019 f
58. Eine ausführliche Behandlung ist zu finden in: E.O. Fischer und H. Werner. "Metall- π -Komplexe mit di- und oligoolefinischen Liganden." Monographie No. 80, S. 82 f., (1963), Verl.Chemie, Weinheim/Bergstraße.
59. K. Hedberg und V. Schomaker, Am.Chem.Soc.Meeting, San Francisco (1949)
60. I.L. Karle, J.Chem.Phys. 20, 65 (1952)
61. O. Bastiansen, L. Hedberg und K. Hedberg, J.Chem.Phys. 27, 1311 (1957)
62. a) F.A.L. Anet, J.Am.Chem.Soc., 84, 671 (1962)
b) F.A.L. Anet, A.J.R. Bourn und Y.S. Lin, J.Am.Chem.Soc. 86, 3576 (1964)
63. a) J.D. Roberts, Angew. Chem. 75, 20 (1963)
b) D.E. Gwynn, G.M. Whitesides und J.D. Roberts, J.Am.Chem.Soc. 87, 2862 (1965)
64. G. Schröder, J.F.M. Oth und R. Merenyi, Angew.Chem. 77, 774 (1965)
65. G. Wipf, V. Wahlgren, E. Kochanski und J.M. Lehn, Chem.Phys.Letters 11, 353 (1971)
66. A.C. Cope und F.A. Hochstein, J.Am.Chem.Soc. 72, 2515 (1950)
67. N.C. Baenziger, G.F. Richards und J.R. Doyle, Inorg.Chemie 3, 1529 (1964)
68. G. Boche, W. Hechtel, H. Huber und R. Huisgen, J.Am.Chem.Soc. 89, 3344 (1967)
69. R. Huisgen und J. Gasteiger, Tetrahedron Lett. 1972, 3661
70. R. Huisgen und J. Gasteiger, Tetrahedron Lett. 1972, 3665
71. R. Huisgen und G. Boche, J.Am.Chem.Soc. 89, 3346 (1967)
72. Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie, 8. Aufl., Verl.Chemie, Weinheim/Bergstraße, Bd. 62, S. 686 f. (1964)

73. Über die Chemie in fl. SO₂ informiert ausführlich:

W. Karcher und H. Hecht in "Chemie in nichtwässrigen ionisierenden Lösungsmitteln", Bd. III, S. 81 ff. Herausgeber: G. Jander, H. Spandau und C. Addison: Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig/Pergamon Press Oxford (1967)

74. G.N. Schrauzer und S. Eichler, Chem.Ber. 95, 260 (1962)

75. R.G. Salomon und J.K. Kochi, J.Am.Chem.Soc. 95, 1889 (1973)

76. A.C. Cope und F.A. Hochstein, J.Am.Chem.Soc. 72, 2515 (1950)

77. H.P. Fritz und H. Keller, Chem.Ber. 95, 158 (1962)

78. H.W. Quinn, J.S. McIntyre und D.J. Peterson, Can.J.Chem. 43, 2896 (1965)

79. M. Nakano, N.I. Nakano und T. Higuchi, J.Phys.Chem. 71, 3954 (1967)

80. T.A. Manuel und F.G.A. Stone, Proc.Chem.Soc. (London) 90, (1959) und J.Am.Chem.Soc. 82, 336 (1960)

81. M.D. Rausch und G.N. Schrauzer, Chem.Ind. (London) 957 (1959)

82. A. Nakamura und N. Hagibara, Bull.Chem.Soc.Jap. 32, 880 (1959)

83. B. Dickens und W.N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc. 83, 4062 (1961) und J.Chem.Phys. 37, 2084 (1962)

84. C.G. Kreiter, A. Maasbol, F.A.L. Anet, H.D. Kaesz und S. Winstein, J.Am.Chem.Soc. 88, 3444 (1966)

85. F.A. Cotton, A. Davison und J.W. Faller, J.Am.Chem.Soc. 88, 4507 (1966)

86. C.E. Keller, B.A. Shoulders und R. Pettit, J.Am.Chem.Soc. 88, 4760 (1966)

87. F.A.L. Anet, H.D. Kaesz, A. Maasbol und S. Winstein, J.Am.Chem.Soc. 89, 2489 (1967)

88. F.A.L. Anet, J.Am.Chem.Soc. 89, 2491 (1967)

89. R. Grubbs, R. Breslow, R. Herber und S.J. Lippard, J.Am.Chem.Soc. 89, 6864 (1967)

90. F.A. Cotton, A. Davison und A. Musco, J.Am.Chem.Soc. 89, 6796 (1967)

91. W.K. Bratton, F.A. Cotton, A. Davison, A. Musco und J.W. Faller, Proc.Nat.Acad.Sci.U.S. 58, 1324 (1967); C.A. 68, 29083 u

92. R.B. King, J.Organomet.Chem. 8, 129 (1967)

93. A. Carborano, A. Greco und G. Dall'asta, Tetrahedron Lett. 1967, 2037

94. A. Carborano, A.L. Segre, A. Greco, C. Tosi und G. Dall'asta, J.Am.Chem.Soc. 90, 4453 (1968)

95. H.P. Fritz, K.E. Schwarzhaus und D. Sellmann, J.Organomet.Chem. 6, 551 (1966)

96. M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, J.Chem.Soc. 1962, 2037

97. M.J.S. Dewar, Bull.Soc.chim.France 18 C 71 (1951)

98. M.J.S. Dewar, J.Chem.Soc. 1946, 406
99. Zur Bildung dieses Orbitals bei Au(I)-Verbb.:
a) J.E. Orgel, J.Chem.Soc. 4186 (1958)
b) A. Konietzny, Dissertation, Univ. München S. 13 f. (1972)
100. F.S. Mathews und W.N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc. 80, 4745 (1958)
101. H.I. Lucas, R.S. Moore und B. Pressman, J.Am.Chem.Soc. 65, 227 (1943)
102. F.R. Hepner, K.N. Trueblood und H.I. Lucas, J.Am.Chem.Soc. 74, 1333 (1952)
103. M.S. Kharasch und H.S. Isbell, J.Am.Chem.Soc. 52, 2919 (1930)
104. Einen Überblick gibt: E.W. Abel und S. Tyfield, Advan.Organomet.Chem. 8, 117 (1970)
105. Einen Überblick gibt: S. Winstein, Quart.Rev.Chem.Soc.(London) 23, 141 (1969)
106. M. Brookhart und E.R. Davis, J.Am.Chem.Soc. 92, 7622 (1970)
107. J.L. Rosenberg, J.E. Mahler und R. Pettit, J.Am.Chem.Soc. 84, 2842 (1962)
108. K.I. Grandberg, T.V. Baukova, E.G. Perevalova und A.N. Nesmeyanov, Dokl. Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 206, 1355 (1972); C.A. 78, 58568 t
109. M.O. Faltens und D.A. Shirley, Preprint, submitted to J.Chem.Phys. (Univ. of California, Radiation Lab.)
110. W. Hechtel, Dissertation, Univ. München (1967)
111. A. Weissberger und E.S. Proskauer, Technique of Org.Chemistry, Vol 7: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Interscience Publishers, Inc. New York (1955)
112. H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, Arch. Pharm., (Weinheim) 291, 541 (1958)
113. E.S. Clark, D.H. Templeton und C.H. Mac Gillary, Acta Cryst. 11, 284 (1958)

LEBENS LAUF

Paul Tauchner

geboren	am 14. November 1945 in Lodz (Polen)
Eltern	Dr.jur. Maximilian Tauchner, Rechtsanwalt Henriette Tauchner, geb. Salamon
Ausbildung	
1952-1955	Volksschule an der Ichhostraße, München
1955-1959	Frühlings-Oberrealschule, München
1959-1964	Luitpold-Oberrealschule, München
Juli 1964	Abitur
1964-1965	Studium der Naturwissenschaften, Univ. München
1965-1970	Studium der Chemie, Univ. München
Seit 1969	Verheiratet mit Dina Tauchner, geb. Horowicz
Oktober 1970	Diplom-Hauptprüfung, Univ. München
Seit WS 1970/71	Anfertigung der Diplomarbeit und Dissertation im Institut für Organische Chemie der Universität München
Seit Juni 1971	Diplom-Chemiker
Seit Juli 1973	Verwalter einer wiss. Assistentenstelle



